

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès sciences physiques

PAR

Marguerite FRONSACQ

1^{re} THESE : Contribution à l'étude des Polybromocyclohexanes.

2^e THESE : Les phosphines méthylées.

26 SEP. 1958

Soutenues le 26 septembre 1959 devant la Commission d'examen

MM. R. CORNUBERT		Président
S. DAVID		} Examineurs
M. NICLAUSE		

1959



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès sciences physiques

PAR

Marguerite FRONSACQ

1^{re} THESE : Contribution à l'étude des Polybromocyclohexanes.

2^e THESE : Les phosphines méthylées.

Soutenues le septembre 1959 devant la Commission d'examen

MM. R. CORNUBERT *Président*

S. DAVID
M. NICLAUSE } *Examineurs*



1959

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

DOYEN : M. URION

ASSESSEUR : M. ECHEVIN

DOYENS HONORAIRES : MM. HUSSON, CORNUBERT, DELSARTE

PROFESSEURS HONORAIRES : MM. DARMOIS E, GUTTON, CROZE, DARMOIS G.
RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, LERAY,
HUSSON, DONZELOT, JOLY, LAPORTE,
EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL
SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN,
LONGCHAMBON, OLMER DODE, GAUTHIER

MAITRES DE CONFERENCES HONORAIRES : MM. RAUX, LIENHART.

PROFESSEURS :

MM. CORNUBERT	Chimie organique	MM. GUILLIEN	Electronique
CHEVALLIER	Physique	GIBERT	Chimie phys. et électro- chimie
URION	Chimie biologique	HERVE	Calcul diff. et intégral
DELSARTE	Analyse supérieure	LEGRAS	Mécanique Rationnelle
REMY	Zoologie	DAVID	Chimie biologique
ROUBAULT	Géologie	BOLFA	Minéralogie
GUERIN	Chimie industrielle	NICLAUSE	Chimie
VEILLET	Biologie animale	FAIVRE	Physique appliquée
ECHEVIN	Botanique	AUBRY	Chimie minérale
WAHL	Chimie org. indust.	COMOLET	Mécanique Physique
BARRIOL	Chimie théorique	DUVAL	Génie chimique
BIZETTE	Physique	COPPENS	Radiogéologie

MAITRES DE CONFERENCES :

MM. WERNER	Botanique	HILLY	Géologie de la Lorraine
FRUHLING	Radiotechnique	MALAPRADE	Chimie
GAYET	Physiologie	REGNIER	Chimie minérale
MANGENOT	Phytopathologie	LE GOFF	Génie chimique
LIONS	M.M.P.	KERN	Minéralogie
GARNIER	Agronomie	WEPPE	Minéralogie appliquée
BRUHAT	Maths. générales	LERMUSIAUX	Physique de l'Etat métallique
SADRAN	Géochimie	BERNARD	Géologie
CHAPON	Chimie biologique	ARAGNOL	M.P.C.
HADNI	Physique	BONVALET	Mécanique appliquée
Mme ROIZEN	Physique	BASTICK	Chimie
		RENARD	Physique Théorique et nucléaire

Secrétaire : M. LAPOINTE

A MON MAITRE

Monsieur le DOYEN R. CORNUBERT

Membre correspondant de l'Institut

*en témoignage de ma très profonde gratitude
et de mon respect.*

A Monsieur le Professeur DAVID

et

A Monsieur le Professeur NICLAUSE

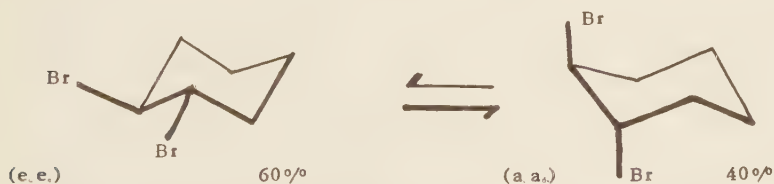
*avec l'expression de
ma reconnaissance.*

A ma Famille
en signe de ma vive affection.

Contribution à l'étude des Polybromocyclohexanes

INTRODUCTION

Il n'est actuellement plus discuté que la meilleure configuration spatiale du noyau cyclohexanique soit la représentation dite « en chaise »; elle offre l'intérêt de permettre la différenciation des deux types de valences: équatoriale et axiale, et d'interpréter certains résultats par la notion d'équilibre entre des « formes inversées ». Par exemple le dibromo 1-2 cyclohexane trans se représente par:



Cette proportion ayant été acquise par HASSEL (1) grâce à la diffraction électronique en phase vapeur.

De nombreuses discussions d'ordre physique sur la structure du noyau cyclohexanique ont amené Monsieur le Professeur CORNUBERT à entreprendre, en 1948, l'étude systématique des dérivés bromés du cyclohexane, dans le but d'atteindre progressivement les termes les plus halogénés.

P. SENECHAL a commencé ce travail en débutant naturellement par les dérivés dihalogénés, ce qui l'a amené à trouver une préparation d'un dibromo 1-3 cyclohexane, corps jusque là inconnu. L'identification de ce produit nouveau a nécessité une étude chimique approfondie des autres dibromocyclohexanes en 1-2 et 1-4. En poussant la bromation du noyau, il a enfin préparé un tribromocyclohexane dont il a engagé l'étude chimique.

(1) BASTIENSEN et HASSEL: *Tidssk. f. KJEMI*

(1946) 6 96

S'appuyant sur les précédentes conclusions, A. RIO, s'orientant vers le même but, a enrichi la gamme des dérivés bromés de cinq corps nouveaux: trois tribromocyclohexanes, le seul pentabromocyclohexane que l'on connaisse, et un dérivé hexabromé. Il a caractérisé ces corps par diverses méthodes qui concourent à établir des rapports entre certaines propriétés et une constitution stérique définie. Il a de plus comparé les vitesses relatives d'élimination des atomes de brome des différents dérivés bromés, mais, sans s'intéresser aux mécanismes.



EXPOSÉ DES RECHERCHES

EXPOSE DES RECHERCHES

L objet de notre travail a consisté à approfondir ces relations et à pénétrer les mécanismes de débromation qui sont encore souvent bien obscurs

Nous avons étudié deux réactions particulières

- 1) L action de la soude qui opère une débromhydratation
- 2) L action de l iodure de potassium ou de sodium qui provoque une débromation

Chaque réactif a été employé suivant deux techniques

L une «macroscopique» consiste à faire réagir les produits en quantités suffisantes pour que l identification des corps obtenus soit possible

L autre «cinétique» suit la réaction dans le temps en étudiant la vitesse et la limite de la transformation en travaillant à faible concentration

Les résultats obtenus doivent permettre de conclure par comparaison quant aux structures

Nous nous sommes tout d abord intéressée aux cas les plus simples, bromocyclohexane et dibromocyclohexanes puis aux dérivés plus bromés

★ ★

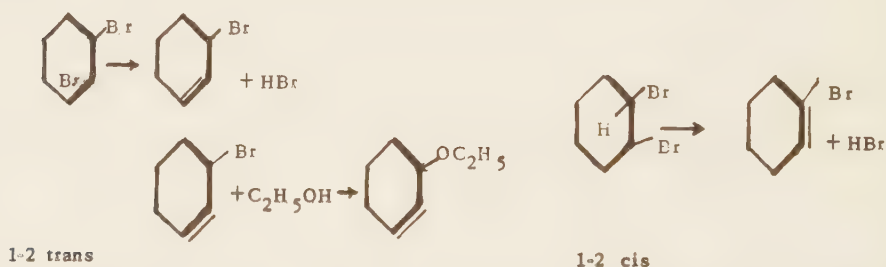
★

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES DIBROMOCYCLOHEXANES et de dérivés MONOBROMES

Rappelons que sur les dérivés 1-2 dibromés ⁽¹⁾, l'action de la soude est spécifique du stéréoisomère comme l'a montré A. RIQ.

- A partir de l'isomère 1-2 trans, l'élimination de H Br se fait entre l'un des atomes de brome et un atome d'hydrogène porté par le carbone voisin non bromé; il en résulte une telle activation de l'atome de brome qui subsiste que celui-ci est remplacé par un groupe éthoxy, par réaction avec l'éthanol formant milieu réactionnel.



Retenons qu'un brome en position «allylique» par rapport à une double liaison est toujours extrêmement mobile.

- A partir du dérivé 1-2 cis, l'élimination est différente et conduit au bromo-1-cyclohexène-1 dont le brome est inerte.

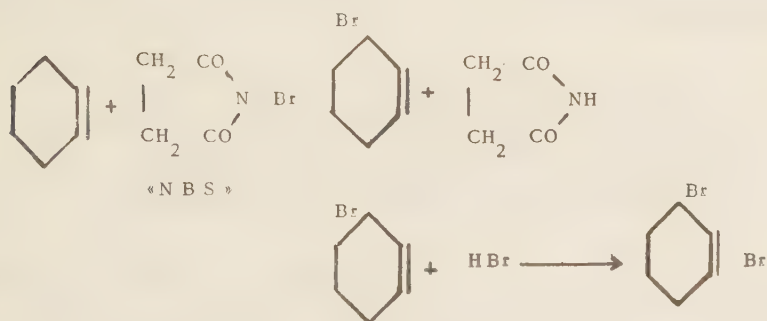
- Le brome «vinylique» est donc paresseux.

Ces deux essais montrent que l'élimination de HBr se fait par des atomes situés en position trans. Il convient d'ajouter que le 1-4 cis minéralise aussi son brome bien plus rapidement que l'isomère 1-4 trans. Mais avant d'engager cette étude quantitative et cette recherche du mécanisme, nous avons dû nous intéresser au dérivé dibromé en 1-3.

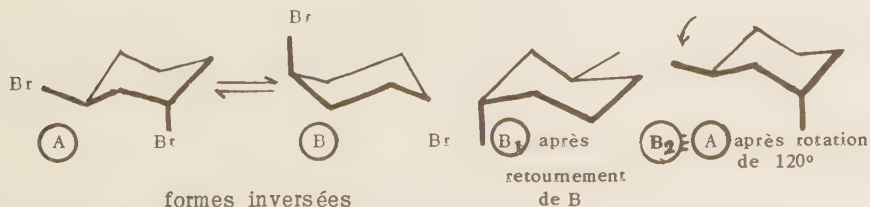
CHAPITRE 1

ACTION «MACROSCOPIQUE» DE LA SOUDE SUR LE DIBROMO-1-3-CYCLOHEXANE

Le 1-3 dibromocyclohexane a été préparé selon la technique de P. SENECHAL suivant le schéma :



Il résultait des études de A.RIO, que ce corps est le 1-3 dibromocyclohexane «préssumé» trans, susceptible par conséquent de n'exister que sous une seule forme, un brome correspondant à une valence axiale, l'autre étant équatorial ; la base de raisonnement fut l'élimination rapide des atomes de brome caractéristique des dérivés 1-2 et 1-4 cis.



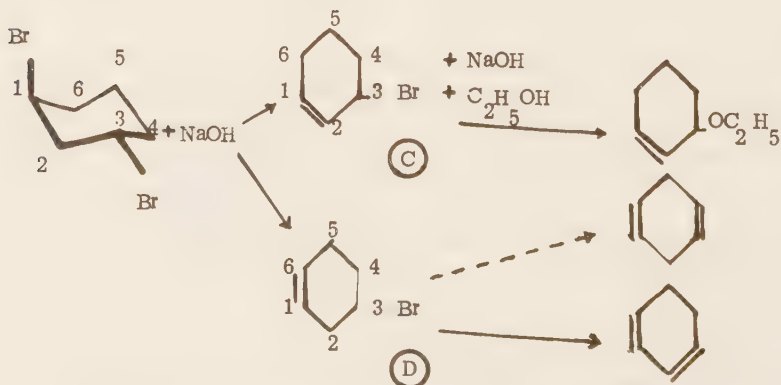
Toutefois la courbe obtenue par A.RIO, de minéralisation du brome du dérivé 1-3 semblait révéler une anomalie; en 40 heures la totalité du brome n'était pas éliminée, alors qu'elle l'était pratiquement avec le dérivé 1-4 en 18 h,30, la courbe présentait une cassure après une minéralisation d'environ 90 % en 4 heures.

Ceci nous fit supposer l'existence d'une impureté dibromée dans le dérivé 1-3. Pour tenter de la mettre en évidence, nous avons réalisé une étude macroscopique de l'action de la soude sur le dérivé 1-3 dibromé. A 70°, après une heure de réaction en milieu éthylique, nous avons trouvé :

- 1-3 (et 1-4) cyclohexadiènes	33 %
- Ethoxycyclohexène de Crossley	33 %
- Dibromo 1-4 cyclohexane trans	10 %
- Matière première inaltérée	20 %

Le dérivé 1-3 dibromé contient donc une petite proportion de l'isomère 1-4 trans dibromé, et la découverte de ce produit qui minéralise son brome beaucoup plus lentement, explique la fin ralentie de l'arrachement du brome par la soude dans le cas du dérivé disubstitué en 1-3.

Par ailleurs, la minéralisation du brome du 1-3 dibromo- trans peut donner.

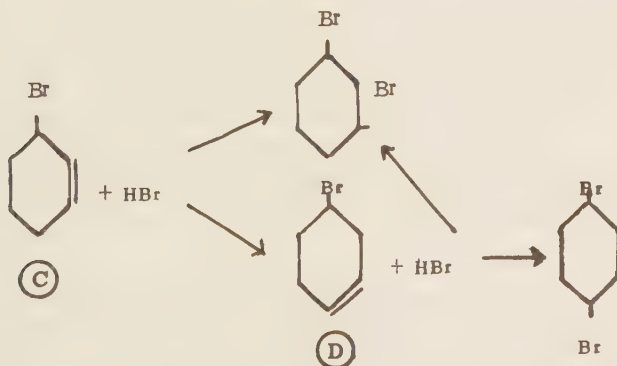


Nous avons pu caractériser le cyclohexadiène en 1-3, ainsi

que l'éthoxycyclohexène, ce qui confirme la structure 1-3 de la majeure partie de la substance dibromée qui s'obtient suivant la technique de P. SENECHAL; par contre, nous n'avons pas retrouvé trace de l'un ou de l'autre bromocyclohexène.

A titre de vérification, P. SENECHAL ayant préparé le dérivé dibromé 1-3 à partir du composé C nous avons préparé l'isomère D et fait agir l'acide bromhydrique aqueux concentré sur lui et obtenu aussi un dérivé 1-3 dibromé souillé d'isomère 1-4 trans. De plus G. NARAT (travaux inédits) a montré que D ne donne qu'un cyclohexadiène et que le brome n'y est pas suffisamment mobile pour engendrer l'éthoxy - 4- cyclohexène 1.

Le décèlement du dérivé dibromé en 1-4 pose la question de sa génération: préexiste-t-il dans le dérivé 1-3 par suite d'un déplacement de la liaison double sous l'influence de l'acide bromhydrique,



ou bien se forme-t-il au cours de la minéralisation du brome par la soude? La première hypothèse nous paraît plus vraisemblable que la seconde.

En conclusion, le dérivé provenant de l'action de l'acide bromhydrique aqueux sur C ou D à basse température n'est pas pur et ne peut être utilisé dans des études cinétiques.

CHAPITRE 2

ETUDE CINETIQUE DE L'ACTION DE LA SOUDE
sur les dérivés disubstitués en 1-2 ou 1-4

L'étude cinétique complète l'étude «macroscopique» quand on veut s'intéresser à des mécanismes; elle permet en effet des comparaisons entre les corps examinés et finalement d'émettre des conclusions quant à leur structure

Le dibromo 1-3 cyclohexane n'étant pas pur, nous n'avons examiné que la débromation des dibromo 1-2 et 1-4 cyclohexanes respectivement *cis* et *trans*

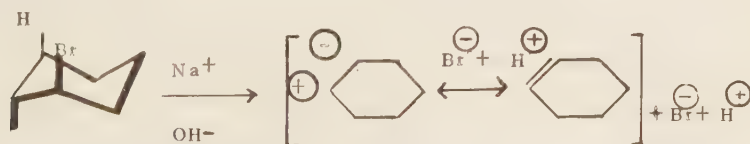
Les premiers essais ont été réalisés à une température de 70° pour une concentration donnée en soude et en produit organique. Les isomères *cis*, surtout le 1-2, ont donné des résultats dispersés par suite de la rapidité de la réaction, d'où les températures de 50° et même de 30° qui ont été adoptées par la suite pour freiner la minéralisation; quand on abaisse la température de 20° à 30°, la constante de vitesse devient en effet dix fois plus faible, ce qui augmente nettement la précision

Les résultats numériques fournis par l'expérience permettent de tracer pour chaque produit, les courbes d'avancement de la réaction; de la juxtaposition des courbes obtenues, pour une même échelle du temps en abscisse, on peut conclure sur la plus ou moins grande réactivité des isomères en étude, à l'ordre de réaction et pénétrer dans le mécanisme

En ce qui concerne l'action des dibromocyclohexanes sur la soude à 70°, 50° et 30° il est très net que toutes ces réactions sont du deuxième ordre comme on peut s'en assurer en parcourant le tableau suivant :

K_2	à 70°	à 50°	à 30°
1-4 trans F: 112	$2,53 \pm 0,20$	$0,28 \pm 0,01$	$0,024 \pm 0,002$
1-4 cis F: 49	80 ± 10	$11,20 \pm 1$	$1,02 \pm 0,022$
1-2 trans	$2,79 \pm 0,2$	$0,364 \pm 0,025$	$0,042 \pm 0,006$
1-2 cis	presq inst.	155 ± 30	$14,1 \pm 1$

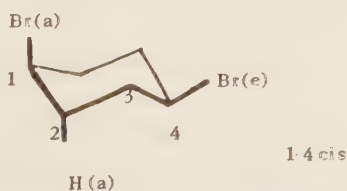
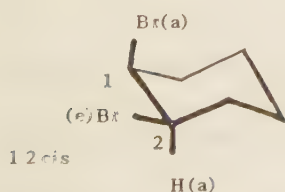
Par suite, il est probable que les quatre réactions relèvent du même mécanisme pour le premier temps tout au moins et que l'on puisse écrire :



Br

De plus en admettant l'idée de la réactivité privilégiée des formes axiales, on peut tenter quelques comparaisons d'ordre qualitatif (voir planche 1)

1°) Le 1-2 cis réagit plus vite que le 1-4 cis



L'idée que l'on se fait de chacune des molécules 1-2 cis et

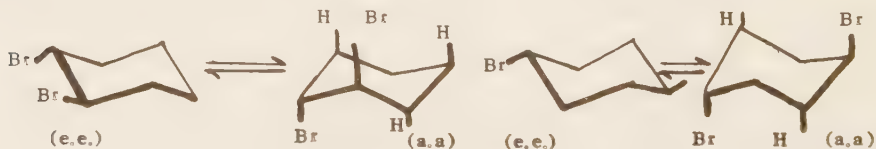
1-4cis, et le produit connu de la débromhydratation ne peuvent que confirmer ce résultat. En effet, l'action de la soude sur le 1-2 cis produit à peu près exclusivement le bromo -1- cyclohexène 1, avec impossibilité de détacher le deuxième brome; c'est que l'atome de Br1 (a) s'élimine avec l'atome H2 (a) tertiaire dont la réactivité est connue depuis longtemps; tandis que l'atome de brome 1 (a) de l'isomère 1-4 cis ne dispose que d'un atome H2 (a) secondaire, donc moins mobile. La réactivité des atomes axiaux se trouve confirmée en même temps.

- 2°) En 1-2 et 1-4 les dérivés cis réagissent plus vite que les formes trans correspondantes

En posant que seul l'un des bromes axiaux est «actif» au cours du premier temps de la réaction, les formes cis sont à 100 % de brome «actif» car elles représentent une forme homogène (a) (e).



Par contre les dérivés trans représentent un équilibre entre les deux formes inversées (a) et (e) :



Or ici la concentration en forme (a) (a) à brome «actif» est toujours inférieure à 50 % et le dérivé trans doit réagir moins vite que le dérivé cis correspondant.

- 3°) Les dérivés trans 1-2 et 1-4 ont des vitesses voisines:

Les représentations des formes (a) (a) «réactives» des deux isomères sont justifiées par l'expérience.

En effet le premier temps de la déshydrobromation, c'est-à-dire celui

qui finalement impose sa vitesse à l'ensemble de la réaction subit de la part de la molécule et quantitativement les memes influences. Dans les deux cas le premier brome qui s'élimine entraîne un atome d'hydrogène secondaire qui subit exactement les memes influences par les autres éléments axiaux situés du même côté que lui par rapport au noyau. La remarque est valable aussi pour le brome

En conclusion, cette étude de la débromation des dérivés dibromés envisagés, est en accord avec le principe de «l'élimination trans» et semble démontrer l'effet privilégié des atomes de brome axiaux



CHAPITRE 3

ACTION d'un IODURE ALCALIN sur les DIBROMOCYCLOHEXANES et des DERIVES MONOBROMES

Nous avons été amenés à reprendre l'étude de l'action d'un iodure alcalin sur les polybromocyclohexanes pour essayer de pénétrer le mécanisme de cette réaction. Comme il résulte des essais précédents concernant l'action de la soude, la facilité de réaction de chaque atome d'halogène doit, à priori, être liée à la structure de la molécule, en particulier à la position axiale ou équatoriale des atomes d'halogène. Il fallait évidemment commencer par des cas simples; aussi, avons nous abordé ce travail par l'étude des dibromocyclohexanes. De plus, pour juger de l'action réciproque des deux atomes de brome, nous avons examiné aussi le comportement de corps monobromés comportant ou non une double liaison. Tel est le sujet de ce chapitre.

Cette réaction a déjà été étudiée par plusieurs auteurs dont nous avons dû reprendre les travaux afin de pouvoir comparer nos résultats aux leurs. Nous citerons FIERENS ⁽¹⁾ qui s'est intéressé à la deshalogénéation du bromocyclohexane dont il suivait l'évolution par la détermination de la consommation de l'iodure, tandis que A. RIO ⁽²⁾ comme GOERING ⁽³⁾ ne dosaient que l'iode libre formé.

Il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude en suivant la réaction par le dosage de la consommation de l'iodure aussi bien que par l'apparition de l'iode libre :

Le dosage de l'iode, extrait au chloroforme, est effectué par la méthode classique à l'hyposulfite de sodium en présence d'empois d'amidon.

Le problème était de mettre au point une technique permettant le dosage d'iodure en présence de bromure alcalin. Sur des mélanges spécialement préparés nous avons essayé plusieurs méthodes et adopté, après bien des tâtonnements la méthode à l'iodate selon LANG ⁽⁴⁾ qui s'appuie sur l'équation suivante :



(1) FIERENS et VERSCHelden Bull. Soc. Ch. Belges 61 (1952) 427

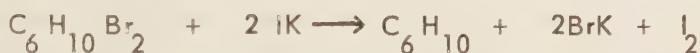
(2) A. RIO Thèse Nancy (1954) 35-123

(3) GOERING HARLAN et ESPY JACS (1955) 77 5023

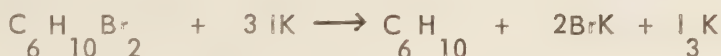
(4) LANG Z. Anal. Chem. 122 (1922) 430

et fait travailler en milieu acide en présence de cyanure de potassium et d'empois d'amidon. Cette technique est basée sur le fait que tant qu'il reste de l'iodure (I^-) une goutte d'iodate apportant I^+ fait apparaître la coloration bleue; la première goutte d'iodate qui ne produit plus cette teinte indique la fin de l'opération. Tous les dosages concernant les dérivés bromés étudiés ont donné des résultats reproductibles avec de bonnes sensibilité et précision.

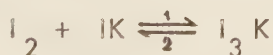
- 1°) L'étude a été engagée avec le dibromo 1-2 trans-cyclohexane à cause de la facilité de sa préparation. Il en ressort nettement qu'à chaque opération tout l'iode de l'iodure de potassium consommé par la réaction réparaît immédiatement sous forme d'iode libre. On peut penser que l'on a



que l'on peut écrire



puisque l'iode formé se dissout dans l'iodure de potassium en excès; il faut cependant se rappeler que le dosage de l'iode libre donne I_2 et non pas I_3 , et que le dosage de l'iodure non consommé par l'iodate, comprend la molécule de IK dans laquelle se dissout l'iode libre. L'équilibre



est fragile dans le sens ⁽¹⁾ et ne résiste pas aux dosages

Les deux atomes de brome de la molécule organique sont donc simultanément minéralisés pour faire place à une liaison double et l'iode apparaît aussitôt après la consommation d'iodure. Il s'ensuit qu'il est indispensable de chercher l'avancement de la réaction par rapport au brome total.

Nous avons essayé en vain de mettre en évidence un produit iodobromé; quelles que soient les conditions de concentration, de température et de durée on a toujours trouvé le cyclohexène comme résultat de la réaction; donc

- Ou bien ce produit iodobromé ne se forme pas,
- Ou bien il se détruit de suite

L'interprétation donnée par GOERING semble donc acceptable en admettant que la formation de l'iode soit plus rapide que la consommation de l'iodure comme en témoignent les faits observés.

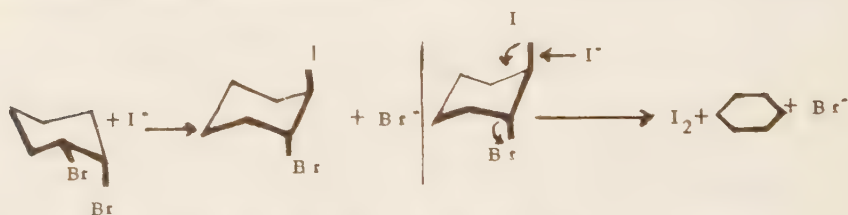


- 2°) Pour le dibromo 1-2 cis cyclohexane les conclusions tirées des résultats numériques sont les mêmes :

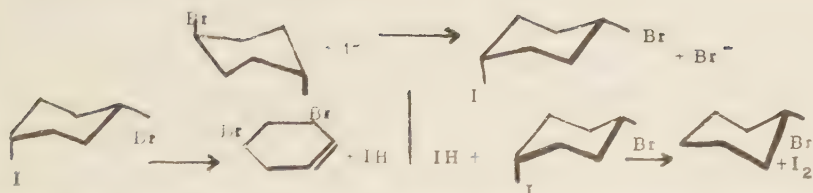
- L'iode qui a réagi sous forme d'iodure de potassium est quantitativement et immédiatement retrouvé sous forme d'iode libre.

- Jamais nous n'avons rencontré d'iode incorporé dans une molécule organique.

Par contre la «vitesse» est nettement plus faible dans le cas présent; rien ne contredit donc le mécanisme proposé par GOERING, en insistant sur le fait que la formation d'iode doit être considérée comme instantanée.



- 3°) Avec les dérivés 1-4 cis ou trans, la production d'iode est très en retard sur la consommation d'iodure, qui n'est que très légèrement plus rapide dans le cas de l'isomère cis. Vraisemblablement l'iode est libéré par une réaction secondaire, et le milieu étant toujours acide (p_H compris entre 4 et 5, comme nous l'avons constaté) on peut admettre provisoirement tout au moins le schéma suivant :

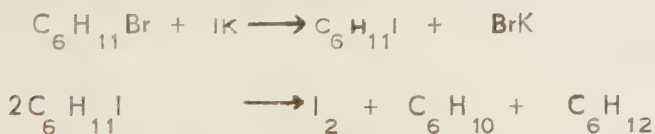


Mais pour élucider la suite du mécanisme, il est visible qu'il est indispensable d'étudier :

- 4°) L'action de l'iodure de potassium sur le bromocyclohexane et le bromo-4-cyclohexène 1.

La réaction sur le bromocyclohexane se retrouve dans les travaux de GOERING. Il a adopté l'équimolécularité, l'alcool méthylique comme milieu réactionnel et le dosage potentiométrique de l'iode apparu : il conclut que la réaction est du deuxième ordre. Nous l'avons reprise dans les mêmes conditions, mais aussi sur des quantités importantes de produits. Ces essais macromoléculaires ont mis en évidence le cyclohexène par son nitrosochlorure F: 151⁽¹⁾ dans un mélange de produits volatils sur lequel un dosage a décelé 48% de dérivés contenant une liaison double.

Comme FIERENS¹ a suggéré on peut donc penser que l'on a :



quand l'iode atteint une concentration suffisante, il réduit l'alcool méthylique en donnant du formaldéhyde que nous avons caractérisé au dimédon⁽²⁾ et dont la pression est capable de faire exploser violemment le récipient de pyrex dans lequel se réalise l'opération. FIERENS a travaillé cette question en opérant dans l'acétone (comme A RIO) mais avec une quantité déficiente en iode. Il suit l'avancement de la réaction par le dosage de l'iodure minéral et il conclut aussi à une constante de vitesse de réaction d'ordre 2. A RIO, par une technique très différente puisqu'il utilise un large excès d'iodure minéral, et qu'il dose l'iode libéré, arrive à la même conclusion.

(1) I. Ann. Ch. 343 (1906) 49

(2) Z. Anal. Ch. 77 (1929) 241

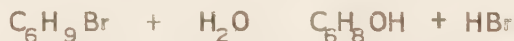
Nous avons repris tous ces travaux afin d'acquérir des données comparables à celles concernant les dibromo 1-4 cyclohexanes; nous avons aussi étudié cette réaction du bromure de cyclohexyle dans les mêmes concentrations moléculaires.

Il en ressort :

- Que l'échange d'halogènes se fait bien suivant une réaction du deuxième ordre.
- Que l'apparition d'iode, bien que très décalée dans le temps, par rapport à la première réaction relève aussi de cet ordre.

Malgré ce retard de la deuxième réaction, nous avons eu beaucoup de difficultés pour mettre en évidence «l'iode organique», soit à cause de la fragilité de l'équilibre, soit à cause des techniques de dosage utilisées. Un essai cependant a révélé 15% d'iodocyclohexane dans les produits de la réaction que nous avons interrompue dès qu'une précipitation nette de bromure de potassium indiquait un avancement suffisant.

On note le même retard dans l'apparition de l'iode pour les dérivés monobromés comportant une liaison double. De plus, dans le cas du bromo 3-cyclohexène 1 tout au moins il est accompagné d'une acidification très sensible du milieu réactionnel; acidification due vraisemblablement à l'action d'une petite quantité d'eau contenue dans le solvant utilisé, suivant la réaction :



Puisque le p_{H} final est le même qu'il y ait ou non d'iodure de potassium introduit, on peut penser que l'hydrolyse, contrairement à ce que nous avons noté dans le cas des dibromo-1-4-cyclohexanes, porte sur le dérivé bromé lui-même. On peut même ajouter que cette action de l'eau doit être plus rapide que celle de l'iodure; en effet, même quand la quantité de dérivé organique est très déficiente, on n'arrive pas à une minéralisation totale, probablement parce qu'une fraction du bromo 3-cyclohexène 1 a déjà réagi avec l'eau préférentiellement à l'iodure et la réaction est d'autant moins totale que le milieu est plus hydraté.

ACTION de IK sur des DERIVES MONO et DIBROMES

b 0,020

a 0,062

Tre 70°

	Iode apparu 10 ⁻³ at. g. l.	IK consommé 10 ⁻³ mol/l	k ₂	t heures	P	pH final
1 2 cis	12,65	12,70	0,015	670	31,75	
1 2 trans	22,08	21,85	0,090	307	21,85	
1 4 trans	5	30,20	0,110	335	75,5	4-5
1 4 cis	4,75	30,87	0,124	355	77,2	4-5
C ₆ H ₄ Br	1,38	10,99	0,08	285	55	
Br Δ 1	3	10,85	0,064	278	54,25	
Br ₃ Δ 1	7,75	10,15	1,40	6	50,75	1-2

★ ★

★

DEUXIEME PARTIE

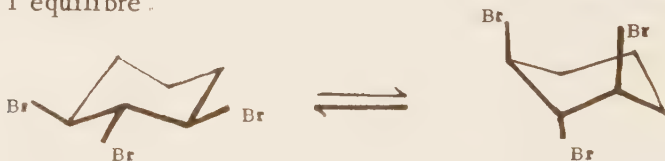
POLYBROMOCYCLOHEXANES SUPERIEURS

Nous avons entrepris de compléter nos connaissances sur les Tribromocyclohexanes et les Tétrabromocyclohexanes par l'étude de leur débromation sous l'influence d'un iodure alcalin que nous avons suivie au moyen des dosages simultanés de l'iodure consommé par la réaction, et de l'iode apparu

CHAPITRE 1

LES TRIBROMOCYCLOHEXANES

A) Le tribromo-1.2.3-cyclohexane F: 51° a été choisi parce qu'il s'obtient facilement en saturant par le brome la double liaison du bromo 3 cyclohexène 1, et à l'état pur indispensable pour l'étude cinétique. Du fait de la vitesse de l'action de la soude, A RIO a pensé qu'il s'agit du tribromo 1 2 3 cyclohexane triéquatorial correspondant à l'équilibre.



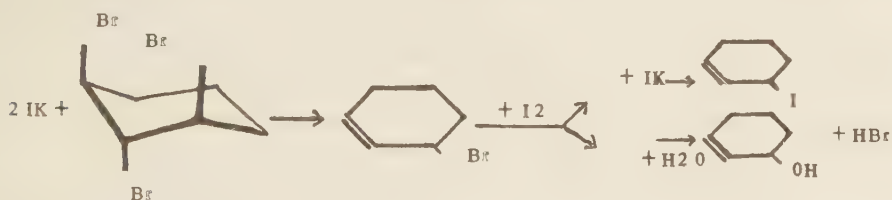
dans la mesure où deux atomes de brome en 1 3 peuvent être en position biaxiale, la distance entre leurs centres de gravité étant de 2,5 Å alors que chaque atome de brome compte pour 1,95 Å (nous rappellerons que le gammexane: $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$ (aaa,eee) comporte aussi deux atomes de chlore en 1 3 Les pourcentages respectifs ne sont pas connus. A 70° la réactivité est trop grande pour permettre des dosages précis et nous avons dû freiner la vitesse de la minéralisation en abaissant la température à 50°. Il ressort de cette étude :

- 1°) qu'une partie seulement de l'iodure consommé réapparaît sous forme d'iode libre,
- 2°) que le milieu réactionnel s'acidifie très nettement au fur

et à mesure que la minéralisation s'effectue.

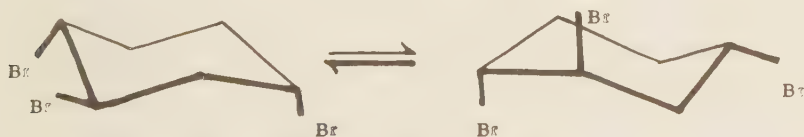
Il en résulte que l'on peut admettre que deux atomes de brome sont simultanément minéralisés, faisant place à une double liaison, et que le troisième, devenu «allylique» est substitué «quasi» instantanément soit par un atome d'iode, soit par un oxhydrile provenant de l'eau qui souille l'acétone pour 0,2 %.

Ainsi se trouve interprété d'une part, le retard de la libération de l'iode libre, et d'autre part l'acidification.



B) Le tribromo-1-2-4-cyclohexane F: 36

D'après les recherches effectuées par A. RIO, ce dérivé aurait la configuration indiquée ci-dessous, ayant été obtenu par bromation du bromo-4-cyclohexène-1 à basse température.



Comme dans l'étude de son isomère de position, la débromation de ce dérivé tribromé permet de dégager une constante de vitesse k_2 , d'autant plus précise que la minéralisation est plus lente que dans le cas précédent. De plus, la solution acétonique de ce dérivé, additionnée ou non d'iodure alcalin ne subit aucune acidification, donc aucune hydrolyse.

La débromation doit donc s'opérer comme dans le cas du tribromo-1-2-3-cyclohexane F: 51 en deux temps: le premier correspondant à la minéralisation des deux atomes de brome voisins, atomes remplacés par une liaison double comme pour les dérivés en 1-2, puisque le second temps correspond à la débromation du bromo-4-cyclohexène-1 que nous savons être lente.

CHAPITRE 2

LES TETRABROMOCYCLOHEXANES

Les dérivés tétrabromés connus appartiennent à deux types, soit 1 2 3 4 soit 1 2 4 5 par suite de leur génération à partir des cyclohexadiènes en 1 3 ou en 1 4. Théoriquement et pour chaque type, il y a six isomères de position possibles, mais tous ne sont pas encore connus.

1°) Les tétrabromo-1-2-3-4 cyclohexanes

A) Le tétrabromo F 143 a été défini par les physiciens comme étant tétraéquatorial.

L'étude de l'action de l'iodure de potassium montre que :

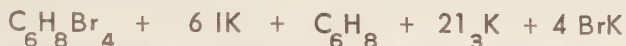
a) une partie de l'iodure engagé dans la réaction semble ne pas réapparaître sous forme d'iode libre, à cause de la facilité avec laquelle cet iode se fixe sur les doubles liaisons conjuguées en présence d'eau (en fait le dosage direct de l'iode montre qu'il n'en est pas ainsi aux erreurs d'expérience près).

b) cependant l'examen de la courbe d'avancement qui affecte une forme en cloche nous a amenés à agir sur le milieu réactionnel.

En effet, dans l'acétone redistillée tout se passe comme si l'iode libre redonne des ions I^- , mais quand on opère dans l'acétone rigoureusement anhydre, la progression de la réaction redevient normale en même temps que cesse l'acidification concomitante provoquée par l'action de l'eau sur l'iode, ou sur un dérivé iodé, car l'hydrolyse du tétrabromocyclohexane lui-même est nulle, même après quatre cents heures.

Remarquons encore que pendant toute la durée de l'essai qui

correspond à la branche ascendante de la courbe, la teneur globale en halogènes déterminée par des dosages selon Charpentier-Volhard, est constante : ce qui montre que la base de cette réaction est une substitution d'halogènes qu'il convient d'écrire :



- B) F: 92 Ce tétrabromocyclohexane est beaucoup moins sensible que le précédent à l'action de trace d'eau ; cependant les mêmes effets se manifestent, mais après un laps de temps beaucoup plus long.
- C) Par contre, l'étude du tétrabromo F: 153 montre que l'effet hydrolytique que nous venons de décrire ne s'observe pas, soit que le délai serait encore beaucoup plus grand, soit que la configuration spatiale du dérivé ne s'y prête pas.

2°) Les tétrabromo-1-2-4-5-cyclohexanes : F: 190 et F 230

Aucun des deux isomères étudiés ne donne lieu à l'observation de ce phénomène d'hydrolyse : même lorsque l'étude s'effectue en acétone simplement redistillée et avec une forte concentration en iodeure on remarque que la quantité d'iodure consommée par la réaction réapparaît immédiatement sous forme d'iode libre, et que par suite il est probable que la débromation se produit suivant le mécanisme proposé au sujet des dibromo-1-2-cyclohexanes.

Les dosages d'iode ne présentent d'ailleurs aucune difficulté, l'iode libéré ne se refixant plus dès l'addition d'eau comme nous l'avons noté pour les isomères 1-2-3-4. On retrouve d'ailleurs cette même différence d'aptitudes à fixer l'iode entre les cyclohexadiènes en 1-3 et 1-4.

En conclusion, bien que les vitesses de débromation soient sensiblement différentes entre les tétrabromo-1-2-3-4-cyclohexanes, qui par contre affectent des allures très voisines, et les tétrabromo 1-2-4-5-cyclohexanes, l'étude de l'action de l'iodure de potassium ne permet pas d'être absolument catégorique quant à leur structure gauche particulière, tout au plus peut-on dire que nous sommes en accord avec A. RIO quant aux vitesses relatives de débromation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

PREMIERE PARTIE

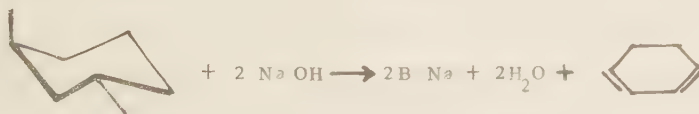
ETUDE DES DIBROMOCYCLOHEXANES ET DE DERIVES MONOBROMES

CHAPITRE 1

ACTION MACROSCOPIQUE DE LA SOUDE SUR LE DIBROMO-1-3-TRANS-CYCLOHEXANE

Préparation du dibromo 1-3 trans-cyclohexane : Nous avons appliqué la technique décrite par P. SENECHAL (1)

Action de la soude : La réaction envisagée est la suivante



On est parti de 35 grammes de dérivé dibromé pour 12 grammes de NaOH que l'on dissout dans 450 cc d'alcool absolu. La température de 70° a été maintenue pendant 45 mn.

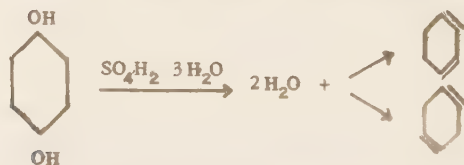
L'opération a été effectuée dans un tricol muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à reflux, relié à un récepteur plongé dans un mélange carboglace/acétone nécessaire pour arrêter les courbes qui se forment. Pour séparer le bromure de sodium qui a précipité on lave à l'eau puis on extrait à l'éther. Après avoir chassé la plus grande partie des solvants on est obligé de refaire les mêmes opérations pour éliminer l'alcool au maximum.

Enfin, après un séchage soigné, on sépare à l'aide de la colonne n° 2 (voir p. 59) trois fractions :

- a) Entre 80-87°/pr.at. 4 g 4 de cyclohexadiènes. La bromation à 0° dans le C Cl_4 de ce produit brut s'étant effectuée mole pour mole, on en conclut, compte tenu des conditions de bromation des cyclohexadiènes ⁽¹⁾ que cette fraction est constituée essentiellement de cyclohexadiène 1-3.
- b) A 45°/15 mm 6 g d'éthoxycyclohexène de Crossley, d'indice $n_D^{20} = 1,455$ et d'odeur de menthe caractéristique.
- c) A 93-94°/15 mm, 10 g 5 de dibromo 1-3 cyclohexane résiduel qui laissent déposer au refroidissement environ 3 g de cristaux F: 111. L'épreuve du mélange prouve qu'il s'agit de dibromo-1-4-cyclohexane.

Préparation du bromo-4-cyclohexène-1..

- 1) Préparation de la quinite par hydrogénation catalytique au nickel de Raney d'hydroquinone (150 g par opération). La technique est décrite dans la thèse de P SENECHAL (p.104) Il ressort d'une série de 8 opérations systématiques consécutives que les meilleures conditions sont: 100 kg de pression d'hydrogène et une température de 180 à 200° maximum.
- 2) Préparation du cyclohexadiène 1-4 par déshydratation de la quinite brute et sèche sous l'influence de SO_4H_2 , 3 H_2O .



Le problème consiste à obtenir un rendement maximum en cyclohexadiène 1-4 qui donne par fixation d'acide bromhydrique uniquement le bromo-4-cyclohexène-1 (tandis que la même opération appliquée au cyclohexadiène 1-3 aboutit à un mélange de bromo-3 et de bromo-4-cyclohexènes-1. Divers essais ont été exécutés; chacun porte sur 100 g de quinite, sur lesquels on fait agir à 150° et pendant 75 mn des quantités croissantes d'acide sulfurique.

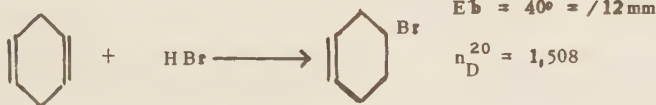
(1) Thèse A. RIO Nancy (1954) 113

La séparation des produits, effectuée à la colonne n° 2, donne les résultats suivants :

N°	c c SO ₄ H ₂ 3H ₂ O	g. de distillat		g. de cyclohexadiène		résidu
		apr. 75 mn.	total	1 3 81°/pr.at.	1 4 87°/pr.at.	
1	1	15	30,2	1,6	10,8	17,8
2	2	36,2	46,2	10,4	16	19,8
3	3	42,8	42,8	1,3	25,5	16
4	4	45,75	45,75	8,6	10,5	26,55

Le cyclohexadiène 1-4 est lavé au moyen d'une solution aqueuse de carbonate de potassium, puis, séché sur sulfate de sodium anhydre ; on prend la portion qui passe à 86°/pr. at.

3) Préparation du composé Br₄Δ₁



Les détails de la technique opératoire se trouvent à la page 93 de la thèse de A. RIO. Notons seulement qu'après distillation du produit cherché, passe à 102-107°/17mm un liquide d'indice $n_D^{20} = 1,5466$ contenant du dibromocyclohexane, bien que le dosage selon Baubigny et Chavannes indique 59% de brome (valeur théorique 66,1%). Au refroidissement des cristaux fondant à 105° se séparent. Après recristallisation, l'épreuve de mélange indique qu'il s'agit du dibromo 1-4 trans-cyclohexane ; ces produits proviennent de l'action de HBr sur le bromo-4-cyclohexène-1 formé, qui fixe cet acide plus vite que le cyclohexadiène encore inaltéré.

Action de la soude sur le bromo-4-cyclohexène-1

L'opération est effectuée sur 40 g de produit, par 10 g de soude dans un tricol muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, à une température de 70° contrôlée par un « verthex », elle dure 45 mn

Après le traitement habituel nécessaire pour séparer les produits de la réaction, on recueille les portions suivantes lors de la distillation.

n° 1 36 g,6 d un liquide d indice $n_D^{20} = 1,3746$, passent à une température de $80-86^\circ / 743$ mm

Comme l'indice de l'éthanol est $n_D^{20} = 1,3615$ et celui du cyclohexadiène-1,3 $n_D^{20} = 1,4650$ on en conclut que cette portion est du diène-1,3 pour 10% environ. Après les opérations de lavage, séchage nécessaires pour séparer le cyclohexadiène, il en reste 4g4 qui distillent à $80-82^\circ / 743$ mm et dont l'indice est $n_D^{20} = 1,464$. A 0° et dans le tétrachlorure de carbone redistillé, on peut introduire 8g de brome avant d'obtenir le jaunissement qui indique le ralentissement de la bromation. Il s'agit donc bien du cyclohexadiène-1,3 comme l'indiquaient les constantes physiques

Le faible rendement de l'opération (22%) s'explique par la volatilité du carbure, dont la plus grande partie se perd lors des nombreuses manipulations

n° 2 Passant à 50° sous 16 mm, on recueille 1g,5 d'un liquide dont l'indice est $n_D^{20} = 1,4504$; il semble qu'il s'agisse d'éthoxy-4-cyclohexène-1.

Quoiqu'il en soit, l'action de la soude sur le bromo-4-cyclohexène-1 donne surtout du cyclohexadiène-1,3 par élimination trans du brome avec l'hydrogène situé en α de la liaison double

★ ★

★

CHAPITRE 2

ETUDE CINETIQUE de l'ACTION de la SOUDE sur les DIBROMO -1-2 et 1-4 CYCLOHEXANES

Méthode utilisée :

La méthode employée pour une température définie reste identique à elle même, quel que soit le dérivé étudié. Les concentrations moléculaires des réactifs sont celles qui avaient été adoptées par A. RIO (afin de permettre des comparaisons entre les résultats obtenus). La préparation de la solution alcoolique de soude exige quelques précautions en raison de la facilité avec laquelle ce produit se carbonate à l'air : carbonatation qui peut atteindre 20‰, comme on peut s'en rendre compte à l'aide du dosage par double virage (hélianthine et phtaléine) selon la technique préconisée par H. MATHIEU (1) p. 85. Pour éviter cet inconvénient, il suffit d'opérer comme suit :

- préparer une solution alcoolique de concentration nettement supérieure à celle désirée finalement.
- la conserver pendant plusieurs jours dans un flacon rempli et bouché, pour laisser décanter le carbonate de sodium insoluble dans l'alcool.
- pipeter dans la partie supérieure claire, la quantité nécessaire et la diluer dans l'alcool absolu.
- doser par l'acide sulfurique de référence et utiliser de suite.

Il est facile de vérifier, par la méthode au double virage, que cette solution est exempte de carbonate.

Il nous a semblé utile aussi, la réaction s'opérant à des concentrations très faibles, de vérifier d'une part l'incidence éventuelle de la nature de la matière formant les tubes utilisés, d'autre part, le mode de lavage des récipients : pour cela, nous avons introduit 10 cc de solution alcoolique de soude dans 2 séries de tubes : une série de tubes neufs, et une autre ayant déjà servi et ayant été nettoyés par un lavage sulfochromique et deux rinçages à l'eau suivis d'un rinçage à l'alcool précédant le séchage :

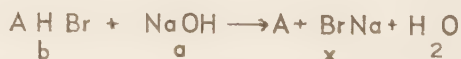
(1) H. MATHIEU *Analyse Chimique volumétrique* (ed. MASSON 1946)

Dans les deux cas, tous les dosages échelonnés dans le temps et jusqu'à un mois de séjour, ont montré que la quantité de soude était conservée : le pyrex n'en absorbe pas à 70° et n'en libère pas, aux concentrations envisagées

La préparation des tubes est faite de façon soignée dans des réceptacles identiques. L'échantillon de produit organique est pesé avec précision et dissous dans la solution alcoolique de soude pour que le volume total soit de 100 cc. Après homogénéisation le mélange est réparti à la burette dans 9 tubes de 10 cc qui sont rapidement scellés et placés au thermostat équilibré à la température voulue. Le volume restant sert aux dosages de contrôle. La détermination du temps zéro demande des précautions dans le cas des réactions rapides, deux possibilités :

- 1) le produit organique est placé dans une ampoule de verre mince, au sein de la solution alcoolique de soude dans le tube scellé. L'ensemble est déposé dans le thermostat, après un temps suffisant pour que l'équilibre thermique soit réalisé, la petite ampoule est brisée par secousses, c'est le temps $t = 0$.
- 2) Les tubes sont préparés un à un par addition du dérivé organique à la solution alcoolique de soude, le temps zéro étant compté à l'instant du mélange puisque les réactifs et la verrerie sont maintenus à la température du thermostat pendant de nombreuses heures avant leur emploi.

Le principe de l'étude cinétique est le suivant, soit la réaction générale :



Son évolution est suivie par le dosage de BrNa formé, selon la méthode classique au nitrate d'argent adaptée à ce cas particulier ;

- en effet le dosage s'effectuant en milieu alcoolique, il est indispensable de déterminer dans les mêmes conditions l'équivalent de SCNK, de la quantité de $NO_3 Ag$ introduite. L'emploi du nitrobenzène pour coaguler le précipité de BrAg doit être rejeté en présence d'alcool.
- le bromure de potassium engendré grimpe le long de la paroi du tube, sous forme de cristaux très fins, il faut bien rincer

le tube (nous avons toujours utilisé 2 fois 10 cc d'eau afin que le volume final ne varie pas).

- AHBr ne cède pas de Br^- dans les conditions de l'analyse, il est donc inutile de le séparer avant le dosage qui n'est nullement perturbé par sa présence.
- pour des raisons de solubilités comparées des réactifs: (le bromure d'argent étant plus soluble que le SCN Ag réagit sur le $(\text{SCN})_3\text{Fe}$ et la teinte rouge disparaît), il est très important (v.H. MATHIEU (1) p. 352) de respecter, entre le bromure minéral et le NO_3Ag un temps de contact aussi constant que possible d'un dosage à l'autre. Pour cela nous avons pris l'habitude de préparer d'avance dans un bécher:

- 5 cc de NO_3Ag 0,1N mesurés à la pipette de précision
- 7 à 8 gouttes d' NO_3H ($d = 1,26$)
- 3 cc environ de réactif ferrinitrique (2) destiné à indiquer la fin du dosage par formation de $(\text{SCN})_3\text{Fe}$ rouge.

- la micro-burette (5cc) étant remplie de SCNK 0,1N, on verse dans le bécher préparé le contenu d'une ampoule additionné des eaux de rinçage et opère de suite le dosage. Celui-ci permet de suivre l'avancement P de la réaction en posant :

$$\frac{\text{at. g brome minéralisé}}{\text{at. g brome minéralisable}} = \frac{P}{100} = P = \frac{2x}{2b} = \frac{x}{b}$$

- si :
- n est le nombre de cc de SCNK 0,1N versés
 - $v = (5-n)$ est donc le nombre de SCNK 0,1N qui correspond au BrNa formé.
 - a = concentration moléculaire en soude.
 - b = concentration moléculaire en dérivé organique
 - x = la fraction de dérivé organique qui a réagi au temps t (en heures).

- pour calculer la constante de vitesse du 2ème ordre, nous avons appliqué la formule classique :

$$K_2 = \frac{2,303}{t(a-2b)} \log \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} = \frac{2,303}{t(a-2b)} \log \frac{1 - \frac{2b}{a}p}{1-p}$$

1°) Pour le dibromo 1.2trans cyclohexane la stoechiométrie impliquée est :



le dibromo-1.2-trans-cyclohexane est préparé par bromation à 5° du cyclohexène, la description détaillée du mode opératoire se trouve dans la thèse de P. SENECHAL p.85

- A 70° nous avons obtenu les résultats ci-dessous :

$$a = 0,0334 \quad b = 0,0146 \quad \text{courbe (1)}$$

t	SCNK 0.1N		P	k ₂
	ncc	10 ³ mol. g/l BrNa		
1.10	4,9	1,00	3,50	2.05
3.15	4,7	3	10.3	2.18
6.45	4,3	7	24,1	2.80
21	3.5	15	51,45	2.83
24	3.41	15.90	54.90	2.82
31	3.21	17.90	61.75	2.84
46.10	3.80	22	75.70	3.37
100	2.50	25	86.25	3.44
				2.79

- A 30° courbe (3)

19	4,95	0,50	1,7	0,048
67	4,85	1,50	5,2	0.047
120	4,80	2	6,9	0.037
500	4,35	6.70	23,1	0,035
				0.042

- A 50° a = 0,0334

b = 0,0145

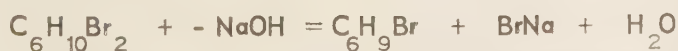
courbe (2)

t	SCNK 0,1N		P	k ₂
	n c c.	10 ⁻³ mol. g/l BrK		
13	4,75	2,5	8,6	0,417
22,30	4,60	4,2	14,7	0,439
37	4,45	5,5	19,4	0,375
61,30	4,20	8	27,6	0,360
65	4,15	8,3	28,5	0,354
85,30	4	10	35	0,364
89	3,95	10,5	36,3	0,369
112	3,80	12	41	0,350
115	3,75	12,5	43,2	0,376
137	3,70	13	44,9	0,337
				0,364

2°) Dibromo-cis-1-2-cyclohexane.

La préparation des épimères s'appuie sur le principe d'addition trans, puisqu'on obtient le dibromo-1-2-cis par fixation de HBr sur le bromo-1-cyclohexène-1. Le mode opératoire se trouve (p.90) dans la thèse de A RIO (1). Nous avons seulement changé la production de HBr que nous avons obtenu en faisant passer un courant d'hydrogène dans du brome (2) (3). Le gaz est ensuite desséché par barbotage dans l'acide sulfurique, le rendement est supérieur à celui de 50% en brome obtenu dans la préparation de HBr par action de brome sur le naphthalène, et le débit est plus rapide.

Nous savons ⁽¹⁾ que la stoechiométrie de l'action de l'iodure de potassium est la suivante :



Le brome en position vinylique dans le bromo-1-cyclohexène-1 n'étant pas minéralisable, le rendement P est encore exprimé par $\frac{x}{b}$ - x étant la fraction minéralisée du produit de départ; la formule permettant de calculer la constante de vitesse devient donc

$$k = \frac{2,303}{\tau(a-b)} \log \frac{b(ax)}{a(b-x)} = \frac{2,303}{\tau(a-b)} \log \frac{1 - \frac{b}{a}p}{1 - \frac{b}{a}p}$$

puisque la minéralisation de x moles de produit organique entraîne la consommation de x moles de soude.

A 70° la réaction est terminée en 15 minutes, l'étude cinétique est donc matériellement impossible.

Nous avons donc repris cette étude à 50° en appliquant à la préparation des tubes les indications préconisées pour les réactions rapides.

$$a = 0,0334$$

$$b = 0,0146$$

t	SCNK 0.1 N		P	k_2
	n c. c.	10^3 mol/l B + K		
10 mn	4,32	6 80	47	129
30 «	3,75	12,70	87 4	169
45 «	3 61	13 90	95,2	189
1 h	3,60	14	96	132
				155

Pratiquement, après une heure de réaction, la minéralisation est déjà terminée, d'où la nécessité d'abaisser la température.

$$\sim \text{A } 30^\circ \quad a = 0,0334$$

$$b = 0,0145$$

courbe (4)

	4,80			
15 mn	4,80	2	13.75	18 2
30 «	4,73	2 75	18 90	13.1
1 h	4,43	5 70	39.50	16 6
1 h 30	4,28	7 25	49.85	15,7
2	4,20	8	55	13,9
2, 30	4 15	8 50	65.30	15.3
3	3,98	10,2	70.45	15,1
3,45	3.90	11	75.60	14.3
4,15	3,88	11,25	77.35	13,4
5	3.83	11 75	80 80	12 9
6	3,75	12 50	85 95	13,2
7 45	3.68	13 25	91,05	13 0
				14,1

Les Dibromo-1-4 cyclohexanes sont obtenus par action de l'acide bromhydrique sur le cyclohexane-1-4 diol (quinie) Par cristallisation, on sépare la forme trans qui fond à 112° de son épimère qui fond à 49°. Les détails opératoires sont décrits à (1) et (2).

3°) Dibromo-1-4 cis cyclohexane : on nous calcule la minéralisation par rapport au brome total de la molécule

A 70°

a = 0 0465

b = 0 0145

t	n c c	SCNK 0 1N 10 ³ mol/l Br K	P	k ₂
		10 55		
15 mn	3 95	10 55	36 40	89 04
30 «	3 40	16	55 1	86 51
2 h	2 50	25	86 2	69 11
3 «	2 25	27 55	95	79 94
4 «	2 19	28 15	97	73 67
				79 65

Les résultats sont assez dispersés mais ils confirment la réactivité des deux atomes de brome de la molécule. Il s'avère nécessaire de poursuivre la comparaison aux températures plus basses.

A 50°

a = 0 0334

b = 0,0145

1 h 30	4 36	6 40	22	11
2	4 22	7 80	27	10 65
3	3 98	10 22	35 25	10 45
4	3 78	12 25	42 25	10 40
5	3 60	14	48 25	10 50
6	3 45	15 50	53 50	10 10
8	3 22	17 85	61 50	10 70
10	3 03	19 70	68	11
12	2 87	21 30	73 50	11 20
14	2 75	22 55	77 75	11 75
17	2 62	23 80	82	12 40
20	2 56	24 40	84 25	12 60
26 30	2 50	25 05	86 40	10 50
				11 20

A 30°

a = 0,0334

b = 0,0145 courbe (5)

t	SCNK 0 1 N		P	k ₂
	n c c.	10 ³ mol/l B ± K		
2	4,90	1	3 5	1,02
10	4 56	4 35	15	1,03
15	4,39	6 10	21	1,04
30	3,99	10 15	35	1,04
49	3,65	13 55	46 7	1
95	3,15	18,50	63,8	1
145	2 85	21 55	74 3	1
200	2 68	23 20	80	1
282	2 40	26,05	89 85	1 20
				1,02

4°) Le dibromo-1-4 trans cyclohexane a été traité par la solution al coolique de soude utilisée pour le dibromo 1-4 cis cyclohexane à 70°, et nous avons dû refaire une étude cinétique du dibromo-1 2-trans cyclohexane, avec la même solution afin de comparer les résultats

1-2-trans à 70°

a = 0,0465

b = 0,0145

courbe (7)

1 10	4 81	1 95	6 7	2 54
3	4 49	5 15	17 7	2 96
6 40	4 08	9 20	31 8	2,76
20 30	3 18	18 25	63	2,75
32	2 83	21 75	75	2,70
46	2,60	24 10	83	2 60
72	2 35	26 40	91	2 57
94,30	2 25	27 55	95	2 54
120	2 19	28 15	97	2 46
				2 65

1.4 trans à 70°

 $a = 0,0465$ $b = 0,0145$ courbe (6)

t	SCNK 0.1 N		P	k_2
	n c c	10^{-3} mol/l Br K		
0h, 15	4.95	0.50	1.7	2.76
2	4.72	2.85	9.8	2.87
16h, 30	3.42	15.80	54.5	2.57
25	3.09	19.15	66	2.52
40	2.70	23.05	79.5	2.58
49h, 30	2.60	24.10	83	2.42
64	2.46	25.40	87.5	2.32
74	2.36	26.40	91	2.44
88	2.30	26.95	93	2.34
				2.53

à 50°

 $a = 0,0334$ $b = 0,0145$

13	4.82	1.85	6.40	0.31
22	4.67	3.35	11.6	0.34
37	4.54	4.60	15.9	0.29
61,30	4.36	6.45	22.3	0.27
65	4.30	6.95	24	0.28
89	4.13	8.75	30.1	0.28
112	3.98	10.20	35.2	0.28
137	3.84	11.60	39.9	0.28
				0.28

à 30°

17.30	5	0	0	
47	4.95	0.5	1.7	0.025
165	4.80	2	6.9	0.0267
400	4.59	4.1	14.2	0.0245
				0.0242

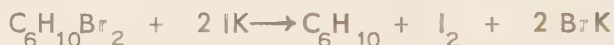
CHAPITRE 3

ACTION d'un IODURE ALCALIN sur les DIBROMOCYCLOHEXANES et des dérivés MONOBROMES saturés ou non

A) Méthode «macroscopique»

Son but est d'établir le bilan de la réaction et de caractériser les produits finaux. En mettant en oeuvre une quantité insuffisante d'iodure nous avons tenté de saisir des phases intermédiaires de la transformation.

I Action sur le dibromo-1-2-trans cyclohexane



L'objectif est ici de caractériser le cyclohexène et de mettre en évidence un dérivé iodobromé éventuel. Plusieurs essais portant sur 100 g de dibromocyclohexane ont été effectués à 100% et à 50% en iodure de potassium, dans l'acétone redistillée à des températures allant de 20 à 70° et pour des durées de 24 heures à 15 jours. La matière était toujours maintenue à l'obscurité.

Après le temps voulu l'iode formé est détruit par une solution d'hyposulfite. Par filtration, les sels minéraux sont séparés et le liquide incolore restant est épuisé plusieurs fois à l'éther. Si la teinte jaune due à l'iode réapparaît après trente ou quarante cinq minutes d'abandon, les opérations précédentes sont recommencées. L'extrait obtenu est séché sur sulfate de sodium anhydre. Après l'éther et l'acétone distillant à 80-82° un liquide incolore ($n_D^{20} = 1,44$) : le cyclohexène. On en isole malheureusement des quantités toujours si faibles qu'il n'a jamais été possible d'en réobtenir le dérivé trans-1-2 dibromé.

à 67°/17 mm commence à distiller une fraction qui devient rose violet en refroidissant ($n_D^{20} = 1,553$), puis la température monte et à 100°/12 mm passe le dibromo-1-2-trans cyclohexane qui n'a pas réagi ($n_D^{20} = 1,552$).

La teinte rose violet correspond à du dibromocyclohexane contenant un peu d'iode en dissolution, par ailleurs, l'iodobromocyclo-

hexane devrait distiller le dernier, or il s agit de dibromo 1 2 trans cyclohexane parfaitement pur (analyse selon Baubigny et Chavannes (1) Trouvé Br % = 66, théorique = 66,1)

Il ne se forme donc pas d iodobromocyclohexane ou bien il se détruit de suite

II Action sur le bromure de cyclohexyle

Nous avons pensé que la recherche et la mise en évidence du produit iodé serait plus facile à partir du bromocyclohexane, mais dans ce cas encore nous n avons eu que peu de satisfaction

L opération a été faite plusieurs fois, nous avons toujours caractérisé la formation de bromure de potassium, moins soluble dans l acétone que l'iodure correspondant. La caractérisation des produits organiques est plus décevante Lors de la distillation, on recueille dans les pièges à carboglace, un liquide à odeur de cyclohexène d indice $n_D^{20} = 1,4312$, qui est probablement du cyclohexène dilué par de l'acétone.

Ensuite distille sous pression réduite une portion homogène jusqu'aux dernières gouttes $n_D^{20} = 1,495$)

Deux prélèvements de 200 mg soumis aux dosages d halogènes nécessitent respectivement 3,4 et 3,6 cc de SCNK 0,1N en retour, contre 15 cc de nitrate d'argent décimal, ce qui correspond à 46 % de brome (Br % théorique pour $C_6H_{11}Br = 49\%$) et 0 % d'iode

L'iodure de cyclohexyle n'apparaît donc pas ou se détruit aussitôt formé, pour donner un mélange de carbure et de l'iode

Afin d'apprécier la précision de la technique analytique adoptée, nous avons analysé deux échantillons spécialement préparés, contenant du bromure et de l'iodure de cyclohexyle en quantités telles que l'on ait $I = 38\%$ et $Br = 27\%$

Or, pour des prises d'essais de 202 mg, 3,5 cc de SCNK 0,105N ont été nécessaires pour doser l'excès des 10 cc de $NO_3 Ag$ 0,1N introduits ce qui donne 27,03 % de brome d'une part. D'autre

part, les précipités d'iodure d'argent pesant 139 mg, ils correspondent à une teneur de 37,18 % d'iode dans le produit de départ.

La méthode de Baubigny et Chavannes est donc valable si on l'exécute en prenant la précaution de chauffer progressivement et de régler les barbotages bulle à bulle.

Sachant que le dosage est probant, nous avons recommencé un essai en milieu acétonique concentré en iodure de potassium et l'avons arrêté dès qu'une précipitation notable de bromure de potassium s'est produite, soit après 12 heures à 50°. Les composés organiques soumis à l'analyse avaient un indice de $n_D^{24} = 1,4960$ alors que n_D^{24} de $C_6H_{11}I = 1,5273$

$$\text{et } n_D^{24} C_6H_{11}Br = 1,4938$$

Le dosage d'halogène a donné des résultats indiquant que le mélange se compose de 85,5 % de bromocyclohexane contre 14,5 % d'iodocyclohexane.

Qualitativement tout au moins l'iodure organique est mis en évidence.

B) Méthode cinétique

a) la préparation matérielle est tout à fait semblable à celle déjà décrite en substituant à la solution alcoolique de soude, une solution acétonique d'iodure de potassium. Pour l'étude des dibromocyclohexanes, nous avons utilisé de l'acétone simplement redistillée et de l'iodure de potassium sec à 99,9 % de pureté. Le thermostat est maintenu à l'obscurité et la température du bain est stable à 0,1° près. La répartition dans les tubes se fait à la burette en réservant la dernière fraction pour des dosages de contrôle. Au temps t , on refroidit un tube à une température pour laquelle la vitesse de réaction devient négligeable ; à cet effet on le plonge dans l'eau ou dans la glace selon les cas.

b) dosages : - dosages de l'iode apparu :

Après refroidissement et ouverture du tube, son contenu est versé dans un décanteur et dilué par les 50 cc d'eau qui ont servi à

rincer le tube et qui sont nécessaires pour permettre l'extraction de l'iode formé, au chloroforme redistillé. C'est sur cet extrait chloroformique que l'on dose l'iode par une solution environ 0,050N d'Hyposulfite de sodium titré.

- dosage de l'iodure de potassium consommé:

Il s'obtient par différence entre la quantité d'iodure de potassium initial et celle déterminée au t par la méthode suivante choisie parmi d'autres après leur étude comparative.

L'équation de la réaction utilisée est:



A chaque opération le récipient de dosage contient outre la portion aqueuse d'un essai: 50 cc d'eau distillée, 20 cc d'un mélange HCl 3N + SO_4H_2 12 N, 5 cc. d'une solution aqueuse de cyanure de potassium à 15 % et 5 cc. d'empois d'amidon.

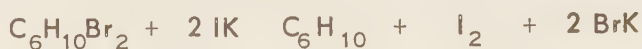
Les dosages concernant les dibromo et le bromocyclohexane ont donné des résultats reproductibles avec une bonne précision. Pour le bromo-4 et surtout le bromo-3-cyclohexène-1, l'iode libéré se trouve en présence de produits à liaisons doubles conjuguées; ce système est stable en milieu acétonique mais dès l'addition d'eau il y a refixation de l'iode comme le prouve la décoloration que l'on observe.

Pour pallier cet inconvénient nous avons chassé l'acétone et l'iode par distillation presque à sec; sur l'extrait repris à l'eau distillée nous avons tenté le dosage de l'iodure.

c) résultats:

Le dérivé organique a toujours été étudié à une concentration moléculaire de 0,020 mole/l, celle de l'iodure est variable selon les cas. Pour la clarté des tableaux et la simplification des calculs, les quantités d'iode apparu et d'iodure consommé sont exprimées en 10^{-3} atomes/grammes et moles/g par litre. Pour chaque produit nous avons tracé les courbes en fonction du temps: de l'apparition de l'iode, de la consommation de l'iodure, et de l'avancement de la réaction défini par le rapport entre les quantités correspondantes de brome minéralisé et de brome minéralisable. Dans chaque cas nous avons calculé la

constante de vitesse d'ordre 2 de l'équation suivante :



soit $v = \frac{dx}{dt} = k_2 (a-2x)(b-x)$ d'où

$$k = \frac{2,303}{t(a-2b)} \log \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} = \frac{2,303}{t(a-2b)} \log \frac{1 - \frac{2b}{a}p}{1-p}$$

dans laquelle a = la concentration moléculaire en IK

b = la concentration moléculaire en dibromocyclohexane

$$p = \frac{p}{100} = \frac{2x}{2b} = \frac{x}{b}$$

$2x$ = la quantité d'iodure qui a réagi au temps t

DERIVES DIBROMES

1°) Dibromo-1-2-trans-cyclohexane

$a = 0,0448$

$b = 0,020$

$T_{re} = 70^\circ$ (planche)

t	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,046N		I_2 0,014N		P	k_2
	n.c.c.	10^{-3} at g/l I apparu	n.c.c.	10^{-3} mol/l IK réagi		
1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	32	0	0	0,011
24	0,8	3,68	29,40	3,64	9,1	0,091
72	2	9,20	25,40	9,24	23,1	0,086
97	2,7	12,40	24	11,20	25	0,095
122	3,1	14,25	21,8	14,30	35,75	0,096
146	3,45	15,90	20,7	15,85	39,62	0,091
192	4,10	18,84	19,1	18,10	45,25	0,082
307	4,80	22,08	16,4	21,85	54,62	0,090

$a = 0,062$ (pour reprendre la concentration adoptée par A. RIO)

1	2	3	4	5	6	7
0			44.15	0		
17	0,60	3	41,95	3,08	7 7	0 079
24	0,85	4,25	40,70	4,83	12,07	0,089
64,45	2	10	36,35	10,90	27,30	0,088
88,15	2 50	12,50	35,15	12,60	31 50	0 077
112,45	3	15	33 15	15 40	38 50	0 081
142	3,55	17 75	31,50	17 71	44,27	0,080
161 45	3 72	18,60	30 70	18 83	47 07	0,077
192 45	4 20	21	29	21,21	53	0,080
354	4,80	24	27 50	23 31	58 30	
						0,082

2°) Les mêmes essais ont été effectués sur le dibromo 1-2 cis cyclohexane purifié par congélation fractionnée. Les résultats ci-dessous ont été obtenus.

$a = 0,0448$

Tre 70° (planche 2)

0			32	0		
24	0,10	0 46	31 5	0,70	1 75	0 015
70	0,35	1 61	30,85	1,62	4 05	0 013
96	0,55	2 53	30,15	2,60	6 50	0,015
120	0,75	3 45	29 8	3,10	8	0,015
144	0,80	3,70	29,25	3,85	9,62	0,015
190	0,95	4,38	28 85	4,45	11 12	0,014
406	1,90	8,75	25,5	9,10	22 75	0,015
670	2,75	12,65	22,95	12,70	31,75	0,015
						0,015

$a = 0,063$

0	0	0	44,95	0		
4	0,05	0,25	44 65	0,42	1 05	0,041
22,30	0,45	2,25	43 70	1 75	4 37	0,031
48	0,90	4 50	41 80	4,41	11 02	0,039
79	1 30	6,50	40 40	6 37	15 92	0,036
126	1,90	9,50	38 15	9 52	23 80	0 037
150	2,20	11	37 10	10,99	27,47	0 037
168	2,30	11,50	36,50	11 83	29 57	0,037
292	3,30	16,50	33 55	16	40	0 032
						0,036

3°) Dibromo-1-4-trans-cyclohexane

F : 112 (planche 5)

a = 0,0618

Tre = 70°

1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	44 15	0		
10	indosable		41 95	3 1	7 75	0 130
16			41 10	4 3	10 25	0 111
24			39 85	6	15	0 115
50			36 65	10 50	26 25	0 110
75			34 15	14	35	0 107
100	0 05	0 25	32	17	42 50	0 106
135	0 12	0 60	29 45	20 6	51 50	0 108
160	0 25	1 25	27 95	22 7	56 75	0 109
200	0 30	1 50	25 95	25 5	63 75	0 110
300	0 45	2 25	23	29 6	74	0 106
335	0 85	4 25	22 60	30 2	75 50	0 100
		5				0 110

a = 0 0615

Tre = 50°

1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	43 95	0		
15	indosable		43 45	0 70	1 75	0 018
46			42 50	2 03	5 07	0 018
72			41 95	2 8	7	0 017
111			41	4 15	10 30	0 016
185			39 25	6 60	16 50	0 017
233	0 03	0 15	38 60	7 50	18 75	0 015
276	0 05	0 25	38	8 33	20 85	0 015
300			37 45	9 10	22 75	0 015
393			36 20	10 85	27 15	0 015
448	0 07	0 35	34 95	12 60	31 50	0 015
						0 016

4°) Dibromo-1-4-cis-cyclohexane

F : 49

a = 0,063

Tre = 70° (planche 5)

1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	44.95	0		
16	0,01	0,05	41.65	4.60	11.5	0,125
79	0,05	0,25	33.50	16.03	40.75	0,120
106	0,10	0,50	30.80	19.80	49.5	0,125
118	0,20	1	29.95	21	52.5	0,125
191	0,40	2,20	25.55	27.20	68	0,130
239	0,65	3,25	23.95	29.40	73.5	0,127
284	0,90	4,5	22.95	30.80	77	0,121
355	0,95	4,75	22.90	30.87	77.2	
519	1.05	5,25	22.30	31.71	79.25	
						0,124

a = 0,0615

Tre = 50°

0	0	0	43.95			
45	indosable		41.65	3.2	8	0.030
70	-		40.70	4.55	11.35	0.029
110			39.95	5.60	14	0.024
185	0.05	0.25	38.30	7.91	19.75	0.020
238	0.10	0.50	37.50	9.03	22.60	0.019
275	0.15	0.75	36.70	10.15	25.4	0.019
301	0.15	0.75	36.40	10.57	26.45	0.018
394	0.17	0.85	35	12.53	31.30	0.017
						0.022

Notons que pour les dibromocyclohexanes en 1 et 4, le ρ_H est de 4 à 5 de la fin de l'étude cinétique, et que la recherche d'hydrolyse sur les dérivés bromés eux-mêmes est négative, tout comme sur les 1-2 dibromocyclohexanes.

ETUDE DES DERIVES MONOBROMES

1°) Bromocyclohexane

Notre étude cinétique dans les conditions de Goering a donné les résultats suivants :

pour $a = b = 0,122$

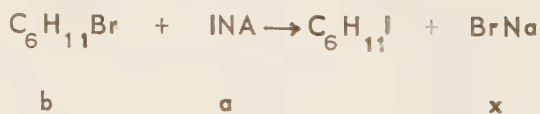
$T^{\text{re}} = 70^{\circ}$ (planche 7)

le réactif est de l'iodure de sodium et

le milieu réactionnel est l'alcool méthylique

1	2	3	4	5	6	7	
0	0	0	88 50				
6	0 05	0 23	82 80	7 9	6 4	0 10	
23	0 05	0 23	71 90	23 4	18 8	0 08	0 17
30	0 08	0 37	66 80	30 6	24 7	0 09	0 27
46	0 10	0 46	55 30	46 6	37 6	0 10	0 17
55	0 20	0 92	54	48 4	38 9	0 09	0 26
68	0 20	0 92	49 70	54 2	43 7	0 09	0 22
							0 21

La stoechiométrie est :



comme $a = b$, il vient :

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{ax} - \frac{1}{a} \right)$$

FIERENS étudie cette réaction dans l'acétone mais avec un grand excès de produit organique (de plus il avait utilisé de l'iodure de lithium) nous avons conservé ces concentrations, mais en employant de l'iodure de potassium.

a = 0,042 acétone (planche 7)
b = 0,130 Tre = 70°

1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	30	0	0	
23	0,4	1,8	19,8	14,28	11	0,150
30	0,5	2,3	16,2	19,32	14,85	0,170
47	0,65	3	12,35	24,75	18,90	0,165
55	0,75	3,35	10,8	28,88	20,65	0,162
						0,162

RIO utilise un excès d'iodure de potassium

a = 0,071 b = 0,024 (planche 7)

			50,8			
6,30	0	0	49,85	1,30	5,40	0,127
23	0,03	0,14	47,45	4,47	18,65	0,127
30	0,05	0,23	46,65	5,72	23,80	0,132
47	0,20	0,92	44,90	8,32	34,60	0,132
55	0,30	1,38	44,30	9,52	39,65	0,137
						0,131

Afin d'acquérir des données comparables relativement aux dibromo-1-4-cyclohexanes, nous avons repris l'étude du bromocyclohexane dans les conditions de concentrations utilisées pour ces dérivés dibromés.

a = 0,0618 b = 0,020 Tre = 70°

			44,20			
40	0,02	0,09	41,1	4,34	21,7	0,09
64	0,05	0,23	40,3	5,46	27,3	0,08
89	0,07	0,32	39,4	6,72	33,6	0,08
165	0,20	0,92	37,9	8,82	44,1	0,07
285	0,30	1,38	36,35	10,99	55	0,06
						0,08

2°) Action de KI sur le bromo-4-cyclohexène-1

a = 0,062

b = 0,020

T^{re} = 70°

1	2	3	4	5	6	7
40	indosable	-	44,15			
55	0,05	0,25	42,50	3,43	17,15	0,077
96	0,12	0,60	41,60	4,69	23,45	0,077
120	0,19	0,95	40	6,93	34,65	0,077
214	0,40	2	38,95	8,40	42	0,077
278	0,60	3	38,20	9,45	47,25	0,055
422	0,75	3,75	37,20	10,85	54,25	0,049
540	1,60	8	36	12,53	62,65	0,044
			34	15,33	76,65	0,055
						0,064

le p_H égal à 6 reste constant.

a = 0,0644

b = 0,020

T^{re} = 50°

15	indosable	0	46			
117	-	-	45,90	0,14	0,70	0,0070
161	-	-	45,30	0,98	4,90	0,0066
189	0,02	0,09	44,2	2,52	12,60	0,0066
263	0,05	0,24	43,85	3,01	15,05	0,0066
331	0,05	0,24	43,85	3,01	15,05	0,0047
445	0,05	0,24	43,80	3,08	15,40	0,0052
			43,80	3,08	15,40	0,0055
						0,0060

La minéralisation est très lente.

3°) Action de l'iode de potassium sur le bromo-1-cyclohexène 1

On rencontre ici des difficultés, car l'iode se refixe très vite dès l'addition de l'eau nécessaire à la dilution de l'acétone permettant l'extraction par le chloroforme. Aussi les opérations sur elles mêmes ont été menées au même rythme, ce qui rend les résultats comparables.

A) $a = 0,020$

$b = 0,020$

$T_{re} = 70^\circ$

1	2	3	4	5	6	7
1	0.45	2.25	14.30	5.10	25.3	0.017
1.30	0.55	2.75	10.65	6.02	36.1	0.015
2	0.63	3.15	9.45	6.90	34	0.013
5	0.85	4.25	8.40	8.26	41.3	0.007
20	0.90	4.50	8	8.82	44.1	0.013

B) $a = 0,0628$

$b = 0,020$

$T_{re} = 70^\circ$

0.10	0.25	1.25	44.95	1.35	6.65	6.85
0.30	0.75	3.75	44	3.96	19.8	7.93
1.30	1.25	6.25	42.05	8.47	41.35	7.17
2.30	1.70	8.50	38.9	11.11	40.55	8.89
3.30	2	10	36.7	13.23	65.15	5.67
8	2	10	35.5	13.23	66.15	
20	2	10	35.5	13.23	66.15	
						6.72

C) $a = 0,0625$

$b = 0,020$

$T_{re} = 80^\circ$

3	0.65	3.12	44.75	4.90	24.50	1.56
18.30	1.90	9.12	41.25	14.07	70.35	1.21
23	2.75	13.20	34.70	17.22	86.10	1.58
66	2.65	12.72	32.45	18.97	94.85	1.15
	2.60	12.48	31.20	16.73	83.65	
72.45	2	9.60	32.80	15.82	79.10	
	1.90	9.31	33.45	14.07	70.35	
94	2.35	11.28	34.70	18.76	84.50	
			31.35			1.40

Remarque. Afin de déterminer la consommation d'iodure avec une meilleure précision, nous avons abandonné la mesure de l'iode libre et opéré comme suit

L'iode et l'acétone sont chassés sous vide léger et le résidu minéral repris par l'eau est dosé à l'iodate selon le protocole habituel.

D) $a = 0,063$

$b = 0,020$

$T^{\text{re}} = 50^{\circ}$

1	4	5	6	7
3	45			
22.30	43.2	2.50	12.5	0.689
46.30	37.5	10.50	52.5	0.580
	35	14	70	0.476
				0.580

Cette technique a été abandonnée les valeurs de k_2 n'étant pas plus stables

Indiquons que le p_H du milieu réactionnel, mesuré au papier universel est de 1 à 2 après quelques heures seulement de contact il faut 2 cc de soude 0,05N pour revenir à la neutralité Il faut d'ailleurs la même quantité de $NaOH$ pour ramener à la neutralité après le même temps le mélange d'acétone et de bromo 3 cyclohexène 1 à la concentration de la cinétique, ce qui indique une hydrolyse du produit bromé lui même

Conclusion: L'établissement détaillé d'un mécanisme est assez difficile. Même pour les dérivés les plus simples ne comportant qu'un seul atome de brome au départ, la composition du milieu réactionnel change après quelques heures de contact, les produits initiaux se trouvant mélangés à des corps intermédiaires ou finaux capables de donner des équilibres compliqués. Par suite la vitesse de réaction est freinée avec plus ou moins d'énergie.

★ ★

★

DEUXIEME PARTIE

LES POLYBROMOCYCLOHEXANES SUPERIEURS

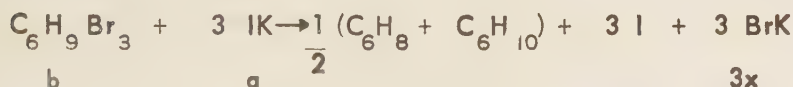
CHAPITRE 1

ETUDE des TRIBROMOCYCLOHEXANES par l'iodure de potassium

A) Tribromo-1-2-3-cyclohexane F: 51

Nous avons choisi ce dérivé parce qu'il est obtenu à l'état cristallisé et pur, par l'action du brome sur le bromo-3-cyclohexène-1 à -10° .

La technique précédemment décrite a été conservée. Nous avons ici :



x étant la fraction de dérivé tribromé qui a réagi au temps t , il en résulte que la quantité d'iodure consommé est bien représenté par $3x$ et que :

$$\frac{x}{b} = \frac{3x}{3b} = \frac{P}{100} = p$$

à partir de ces données nous avons encore calculé :

- a) la constante k_2 de la réaction qui correspond à la minéralisation totale du brome. En posant :

$$v = \frac{dx}{dt} = k_2 (b-x) (a-3x)$$

il vient :

$$k_2 = \frac{2,303}{t(a-3b)} \log \frac{b(a-3x)}{a(b-x)} = \frac{2,303}{t(a-3b)} \log \frac{1 - \frac{3b}{a} p}{1-p}$$

$$a = 0,063$$

$$b = 0,020$$

$$T^{\text{re}} = 70^{\circ}$$

1	2	3	4	5	6	7
			45			
7 30	0,10	0 48	44	1 40	2 3	0 044
47,30	0,52	2 50	42 35	3 71	6 2	0,022
78.30	0.85	4 08	40 70	6 02	10	0 021
122	1.50	7 20	38 50	9 10	15	0 022
176	2.05	9 84	35.80	12 88	21 5	0.025
264	2 90	13 92	33 30	16 38	27 4	0,022
389	3 65	17 52	30 40	20 44	34	0 021
						0 025

Il est visible que cette réaction relève du deuxième ordre. Pour affirmer cette conclusion nous avons ensuite recherché

b) la constante de la réaction qui entraînerait la minéralisation d'un seul atome de brome. La vitesse serait alors de

$$v = k'_2 (a-x) (b-x)$$

On trouve :

t	7,30	47,30	78,30	122	176	264
k' ₂	0 16	0 07	0 08	0 09	0 11	0,12
k'' ₂	0 09	0 04	0 62	1 12		

La variation progressive de la constante montre que l'équation

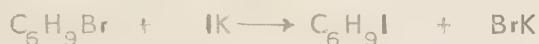


n'interprète pas la transformation réelle.

c) Nous avons noté une acidification importante du milieu au cours de l'étude cinétique, acidité que nous avons mesurée par un dosage à la soude jusqu'à virage du bleu de bromothymol (après 176 heures de réaction l'acidité est dosée par 0,45 cc de NaOH 0,05N). Par ailleurs l'étude de l'hydrolyse du tribromocyclohexane F: 51 dissous

dans l'acétone, a montré qu'elle était nulle. On peut donc en conclure que le dérivé tribromé minéralise deux atomes de brome conjointement et que c'est le bromo 3 cyclohexène 1 qui en résulte qui subit une hydrolyse partielle sous l'action de la petite quantité d'eau que retient l'acétone simplement redistillée que nous avons utilisée

d) En effet, si l'hydrolyse du bromo 3 cyclohexène 1 était totale, à une consommation d'iodure de potassium égale à $2x$ correspondrait la minéralisation des trois atomes de brome. Le calcul de la constante k_2 d'une telle réaction montre qu'il n'en est rien. Le retard de l'apparition de l'iode sur la consommation de l'iodure est dû au contraire à la réaction



qui engendre un produit qui ne libère l'iode que peu à peu

B) Tribromo-1-2-4 cyclohexane F: 36

L'étude cinétique a été effectuée dans les memes conditions expérimentales que précédemment

$$a = 0,063$$

$$b = 0,020$$

$$T^{re} = 50^\circ$$

1	2	3	4	5	6	7
0			44 65			
21	0 10	0 45	44 25	0 55	0 9	0 0079
27 30	0 15	0 67	44 05	0 85	1 4	0 0095
68 30	0 35	1 87	42 95	2 40	4	0 0096
97	0 55	2 48	42 30	3 30	5 5	0 0096
214	1 20	5 40	39 65	7	11 6	0 0097
						0 0093

Ce tableau montre que la réaction appartient bien à l'ordre 2 et qu'une partie seulement de l'iodure entré en réaction, réapparaît sous forme d'iode libre. Le plus le p_H du milieu réactionnel ne varie pas au cours de l'observation, ce qui indique que l'hydrolyse est négligeable dans le cas présent. Remarquons encore que la vitesse est beaucoup plus lente que pour le tribromo 1-2-3 cyclohexane F: 51

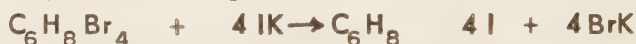
CHAPITRE II

ETUDE DES TETRABROMOCYCLOHEXANES

A) Tétrabromo-1-2-3-4-cyclohexanes

Nous avons examiné les trois dérivés actuellement connus. Si leur préparation à partir du 1,3-cyclohexadiène en passant par le dibromo-1,4-cyclohexène est théoriquement facile, l'étude faite par A. RIO et G. NARAT ⁽¹⁾ montre que la fixation de brome relève d'un mécanisme sûrement plus compliqué qu'une simple addition puisque la nature du solvant change totalement le résultat de l'opération.

La réaction globale théorique est :



si x est encore la fraction de tétrabromocyclohexane qui est minéralisée au temps t , toujours exprimé en heures, la quantité d'iodure qui disparaît et que l'on détermine par le dosage, est $4x$.

1°) Etude du tétrabromo 1-2-3-4-cyclohexane F° 143

I en milieu acétone simplement redistillée, nous avons obtenu les résultats suivants :

$a = 0,063$

$b = 0,020$

$T^{\text{re}} = 70^\circ$ courbe 1 Planche 4

I	2	3	4	5	6	7	8
0			45				
2 30	0 60	2 67	42 1	4 06	5	0 362	0 723
	0 80	3 56					
3 15	1 20	5 34	41	5 60	7	0 375	0 760
	1 30	5 78					
17 45	3 85	16 36	29 6	21 56	27	0 347	0,893
	4 80	21 58					
22 30	3 85	16 36	26 9	25 34	31 5	0 346	1 099
	5 65	25 14					
69	5 15	21 88	21 55	32 40	40 4	0 147	0 891
	7 30	32 48					
92	7,55	33 59	20 8	33 45	41 7	0 139	0,785
168	3 50	15 57	33	16 38	20 5		
213	3,15	14 02	34	14,98	18 7		
262	1 75	7 79	37 5	10,08	12 6		
377	0 20	0 89	44 10	0 84	1,4		

(1) G. NARAT. Diplôme d'Etudes Supérieures, 1957.

Les chiffres marqués d'une croix proviennent de dosages d'iode effectué sur l'extrait chloroformique, tandis que les chiffres non marqués proviennent du dosage direct. La différence entre les deux vient de l'aptitude de l'iode à se fixer sur les doubles liaisons en présence d'eau.

Nous remarquons de plus que les valeurs de la constante k_2 sont sensiblement égales pour les temps correspondants à la partie ascendante de la courbe.

Comme la consommation en iodure s'arrête en cours de réaction, nous nous sommes demandé si elle correspondait à une débromation totale d'une partie des molécules ou à une débromation partielle de toutes les molécules. Pour cela, nous avons recherché la constante k'_2 de la réaction en admettant que deux atomes de brome seulement soient arrachés à la molécule, l'équation est alors la même que pour les dibromocyclohexanes. Comme k'_2 est aussi acceptable que k_2 , on peut facilement trancher la question, par contre, ce que nous pouvons affirmer, c'est qu'aucun produit organique iodé soit isolable. A plusieurs niveaux de la cinétique nous avons fait l'essai suivant :

Les extraits chloroformiques sont recueillis, lavés et séchés. Après distillation des solvants, le résidu est soumis à la recherche des halogènes :

on trouve un peu de chlore, provenant du chloroforme, beaucoup de brome produit par le tétrabromocyclohexane n'ayant pas encore réagi, mais il a été impossible de caractériser l'iode ni sous forme d'iodure d'argent, ni sous forme d'iode libre, quelles que soient les techniques d'oxydation choisies. Il faut donc penser que les formes iodées ne sont que transitoires.

Notons encore qu'après avoir atteint un maximum de consommation en iodure, la concentration en I^- augmente de nouveau aux dépens de l'iode libre. Il est évident que ce fait est le résultat de réactions secondaires de solvolysé puisque, en même temps, le p_H du milieu passe rapidement de la neutralité à 1.

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons procédé à l'essai suivant :

II. L'acétone a été « séchée » par séjour prolongé sur du sulfate

de sodium anhydre. L'observation ayant pour but d'examiner si la courbe d'avancement de la réaction redescendrait encore après avoir atteint un maximum, les dosages n'ont commencé qu'après 22 heures de séjour au thermostat.

a = 0,036

b = 0,020

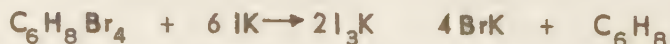
courbe (2)

1	2	3	4	5	6
0	4		25 8		
22	4	20	10 3	21 70	27 2
87	4.25	21 25	8 3	23 80	29 6
165	4.35	21 75	8	24 92	31.2
184	4 35	21 75	9	23 52	29 4
230	3.85	19 25	10 3	21 70	27 1
256	3.45	17 25	11 1	20 58	25 7
334	1.25	6 25	14 8	15 40	19 3

Nous remarquons que le même fait se reproduit mais qu'il apparaît plus tard dans le temps. Nous en avons conclu que l'état d'hydratation de l'acétone employée était en cause. Pour vérifier cette hypothèse nous avons effectué un troisième essai en milieu acétone aussi « anhydre » que possible, que nous avons obtenu par la technique suivante⁽¹⁾.

[Après avoir abandonné pendant une nuit et chauffé à reflux l'acétone avec du permanganate de potassium et de la soude solide, on fractionne en recueillant la portion 56,5/57° dans un récepteur protégé de l'humidité. Cette fraction est alors traitée deux fois par de l'anhydride phosphorique, du chlorure de calcium puis distillé dans une colonne sèche.]

Cet essai réalisé à faible concentration en iodure alcalin nous montre aussi que la réaction s'arrête malgré l'excès de brome minéralisable, alors que 67% seulement de l'iodure initial sont entrés en réaction. Nous pensons qu'il convient d'écrire la réaction :



puisque deux moles de IK sont soustraites à l'action du tétrabromocyclohexane étant unies à I₂. C'est pourquoi dans l'essai III nous avons respecté la relation a = 6b, bien que les deux moles d'iodure de potassium incorporés dans le triiodure apparaissent au dosage

(1) - WEISBERGER. Etude des solvants.

comme «non consommées» au temps t , ainsi que nous l'avons déjà noté.

III. Essai réalisé en milieu acétone anhydre, et préparé à partir de INa en raison de l'insuffisante solubilité de IK.

$$a = 0,126$$

$$b = 0,020$$

$$T^{\text{re}} = 70^{\circ}$$

courbe (3)

1	2	3	4	5	6	7
0			90			
3	8,4	37,8	62	39,2	49	2,16
5.30	10,9	49 05	52	53,2	66,4	2,15
7	12	54	48,2	58,52	73	2,10
12	12,1	54 45	42	67,2	84	1,91
25	12,1	54 45	35,15	76,8	96	1 98
250	12,1	54 45	34,65	77,5	97	
						2,06

Ce tableau montre que:

- a) la courbe d'avancement de la réaction ne retombe pas, même en prolongeant très longtemps l'observation.
- b) que la constante k_2 varie assez peu.
- c) que lorsque $a = 6b$, on atteint presque la réaction totale
- d) notons de plus qu'il n'y a plus d'acidification du milieu, et que le p_{H}^6 caractérise le milieu réactionnel au cours de la cinétique.

D'après VOGEL, l'acétone retient 0,2 à 0,3% d'eau, ce qui correspond à 0,100 ou 0,150 mole/litre, donc à une concentration moléculaire importante en cinétique; ce qui permet de comprendre l'effet compétitif très marqué de l'eau dans l'essai I.

2°) **Tétrabromo-1 2 3 4 cyclohexane** F: 92

I. Acétone redistillée

a = 0,0635

b = 0,020

courbe (4)

1	2	3	4	5	6	P _H
0			44,70			6
0,45	3 25	13,81	34,70			
4	7 50	31 90	21,80	14	17,4	
24	8 75	37 38	18	32,06	40	
48	6 50		18	37,38	47,4	5
120	5 90	25,07	18	37,38	47,4	
218	8,25	36,70	13	44,38	55,2	
550	8,25	36,70	14	42,98	53,7	3

II. Acétone anhydre

a = 0,137

b = 0,020

courbe (5)

1	2	3	4	5	6	P _H
0			97,85			6
6	9 5	47,5	57,80	56,07	70	
22 30	13 1	65,5	44,30	74,97	93,8	
51 30	12 8	64	42,85	77	96	
142 30	12 8	64	43,20	76,51	-	6
189	14,15	73,58	43,20	-	-	
410	-	-	-	-	-	

3°) **Tétrabromo-1-2-3-4-cyclohexane** F: 153

I. Acétone redistillée

a = 0,0625

b = 0,020

T^{re} 70°

Courbe (6)

1	2	3	4	5	6	P _H
0			44,70			6
5	4,45	18,91	33	19,38	24,2	
23	7,55	33,59	20,60	33,74	42,1	
96	6,60	29,37	18,15	37,17	46,6	6
123	6,80	30,26	16,05	40,11	50,5	
192	7	31,15	13,70	42	52,2	
282	7,75	38,75	13,70	42	52,2	6
421	7,75	38,75	13,70	42	52,2	

II. Acétone anhydre

a = 0,137

b = 0,020

Courbe (7)

1	2	3	4	5	6	P _H
0			87,85			6
18	11	55	47,85	70	87,50	
112	12,2	61	43,70	75,81	94,50	
141	14,4	72	42,85	77	96	6
213	14,4	72	-	-	-	
309	-	-	-	-	-	
400	-	-	-	-	-	6

B) Tétrabromo-1.2.4.5 cyclohexanes

1°) $F: 190$

Dans l'acétone simplement distillée.

 $a = 0,137$ $b = 0,020$ $T^{\text{re}} = 70^{\circ}$

Courbe (8)

1	2	3	4	5	6	7	P_H
0			97 85				
24	12 4	62	53	62 79	78 50	0 41	6
80	15	75	44 3	74 97	93 50	0 50	
150	15	75	43 85	75 60	94 20	0 43	6
194	15	75	43 85	75 60	94 20		
246	15 5	77 5	42 40	77 63	97		
313	15 5	77 5	42 40	77 63	97		6

2°) $F: 230$

Dans l'acétone redistillée.

 $a = 0,137$ $b = 0,020$ $T^{\text{re}} = 70^{\circ}$

Courbe (9)

1	2	3	4	5	6	7	P_H
0			97 85				
17	6 5	33 15	74 20	33 11	41 4	0 25	6
94	12 85	65 54	50 85	65 80	82	0 24	
110	13 50	68 85	47 20	70 91	88 5	0 23	6
239	14	71 40	46 70	71 75	89 8		
308	14	71 40	45 70	73 01	91		6
353	14		45 50	73 29	91		

Index : Produits

	Eb/mm	n _D ²⁰	Br %
Bromocyclohexane	55 / 18	1 489	49
	163 pr at		
Bromo 1-cyclohexène-1	50 15	1 515	49 7
Bromo 3-cyclohexène-1	55 12	1 529	
Bromo 4-cyclohexène-1	40 12	1 508	
Cyclohexane	156 pr at	1 426	
Cyclohexanol F: 24	161 5	1 466	
Cyclohexène	83	1 444	
Cyclohexadiène-1 3	80 5	1 465	
Cyclohexadiène-1 4	87	1 476	
Dérivés bromés 1 2 trans F: 2	100 / 15	1 5528	66 1
1 2 cis F: 9	112 15	1 552	
1 4 trans F: 112			
1 4 cis F: 49			
1 3 trans	105 10	1,548	
1 2 3 F: 51			74 75
1 2 4 F: 36			
1 2 3 4 F: 143			80
F: 92			
F: 153			
1 2 4 5 F: 190			
- F: 230			

Index : matériel

Renseignements sur le matériel de distillation

Les colonnes utilisées ont les caractéristiques suivantes :

N° 1 dite « microcolonne » pour la distillation de volumes compris entre 0,5 et 5 cc.

hauteur : 30 cm

diamètre : 5 mm

remplissage : anneaux de gauss

La colonne est pourvue d'un séparateur de fractions monté sur rodages sphériques.

Le chauffage est assuré par une résistance de 30 ohms et réglé par un rhéostat de 200 ohms placé en série.

N° 2 pour le volume de 5 à 200 cc

hauteur : 35 cm

diamètre : 10 mm

remplissage : anneaux de Raschig en verre de 3 mm

Chauffage par une résistance de 50 ohms en série avec un rhéostat de 200 ohms.

N° 3 pour un volume supérieur à 100 cc. :

hauteur : 50 cm

diamètre : 35 mm

remplissage : anneaux Raschig de 4 mm. La colonne est calorifugée par une double enveloppe sous vide.

Toutes les colonnes peuvent travailler sous vide ou à la pression atmosphérique.

Index Bibliographique

- ALT et BARTON J.C.S. (1954) 4 4284 - Addition diazale.
BAEYER Lieb. Ann. (1894) 277 78 94 - Etude du nitroschlorure du cyclohexène.
- BARTON Quat. Rev. (1956) 10 44 - Principes d'analyse configurationnelle.
BASTIENSEN et HASSEL Tidssk. f. Kemi (1946) 6 96 -
BRUNEL Ann. Ch. Ph. (1905) 6 200 - Dérivés du cyclohexane.
CORNUBERT R. Bull. Soc. Ch. (1955) 6 746 - Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique.
Bull. Soc. Ch. (1956) 7 996 - Le principe de la prééminence des liaisons équatoriales chez les dérivés cyclohexaniques.
Bull. Soc. Ch. (1955) 8 75 - Au sujet du principe de HASSEL de la prééminence des substitutions équatoriales chez les dérivés cyclohexaniques.
- CRISTOL J.A.C.S. (1947) 69 338 - Déchlorydratation des hexachlorocyclohexanes.
- CROSSLEY J.C.S. (1904) 85 1403 - Ethoxycyclohexène.
FIERENS et VERSCHULDEN Bull. Soc. belges (1952) 61 427 - Etude cinétique par l'iode de lithium.
- FROST A. et PEARSON G. New York John Wiley 52 11614 Cinétiques et mécanismes.
- GOERING, HARLAN et ESPY Déshalogénéation de 1,2 dibromocyclohexanes JACS 77 5025
HARLAN, GOERING et HEBERT ESPY J.A.C.S. (1956) 78 1454 La solvolysé et la deshydrohalogénéation par une base des 1,1 et 1,2 dihalogénocyclohexanes.
- HUGUES, INGOLD et PASTERNAK J.C.S. (1953) 4 3832 Mécanisme des réactions d'élimination
- HUGHES, JULIUSBERGER J.C.S. (1935) 1525 Inversion de Walden
JUNGERS J.C. Cinétique chimique appliquée. (Institut français du Pétrole.)
KHABASCH Organic Chemistry (1956) 21 129 -
LA CLAIR Ana. Chem. (1948) 20 241 - Le gammexane.
LESBRE Bull. Soc. Ch. (1947) 984 - Dosage rapide des chlorures.
MOUSSERON et WINTERNITZ Bull. Soc. Ch. (1946) 232 - Etude de quelques cyclohexadiènes.
- NARAT G. Diplôme d'Etudes Supérieures Nancy (1957)
ORLOFF Chem. Rev. (1954) 54 347 Stéréoisométrie des dérivés du cyclohexane.
- RIEMSCHNEIDER Lieb. Ann. (1951 52) 575 578 94 576 Recherches sur les Polyhalogénocyclohexanes.
- RIO A. Thèse Nancy (1954) Contribution à la connaissance des Polybromocyclohexanes
SENDERENS C.R. (1923) 180 1183 Deshydratation catalytique des alcools hydroaromatiques
C.R. (1925) 180 790 - Préparation des cyclohexénols par deshydratation catalytique des cyclohexanediols.
- SENECHAL P. Thèse Nancy (1952) Contribution à l'étude des Polybromocyclohexanes.
- STANDINGER H Introduction à l'analyse qualitative (1958) Dunod
STATOR Ch. Soc. (1904) 85 1286 - Action de l'hyposulfite de sodium sur les halogénures d'alcoyles.
- STEVENS H et GRUMMITT O J.A.C.S. (1952) 74 4876 Stéréochimie de la réaction de cis et trans dichlorocyclohexanes avec le chlorure de thionyle
VORLENDER Zeit. Ana. Che. (1929) 78 49 - Caractérisation du formaldéhyde.
WEINSTOCK J SHELDON LEWIS and BORDEWELL J.A.C.S. (1956) 78 6072 Réactions d'élimination en système cyclique.
ZELINSKY et GORSKY Ber. (1908) 41 2483 Cyclohexadiènes

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Le but poursuivi au cours de ce travail était de préciser les structures gauches de dérivés plus ou moins halogénés du cyclohexane. Nous avons tenté d'y parvenir en utilisant deux réactifs particuliers les réactions obtenues relevant toutes du deuxième ordre.

1°) Etude de l'action de la soude. Comme nous l'avons constaté ce réactif provoque une déshydrobromation. Avant d'approfondir le mécanisme de cette réaction il a été jugé nécessaire de vérifier la pureté du dérivé 1 (e) 3 (a) dont la courbe de minéralisation présentait une anomalie. La présence de dibromo 1-4 trans cyclohexane F. 112 pour 10 % environ ayant été mise en évidence l'étude cinétique a porté sur les autres dérivés dibromés en 1-2 et en 1-4, cis et trans.

Elle a montré la réactivité beaucoup plus grande des dérivés cis relativement aux isomères trans que nous avons attribuée à l'effet privilégié d'un atome de brome relié à la molécule par une valence axiale.

2°) Etude de l'action d'un iodure alcalin. RIO et GOERING avaient suivi l'avancement de cette réaction par le dosage de l'iode qu'elle libère. FIERENS par la recherche de la consommation de l'iodure alcalin. Quant à nous pour tous les dérivés examinés nous avons suivi la réaction par le double dosage de l'iodure ayant réagi et de l'iode apparu. Cette méthode nous a permis de grouper les dérivés bromés du cyclohexane en deux catégories.

En effet d'une part l'étude des dibromo 1-4 cyclohexanes montre un grand retard de la libération de l'iode sur la consommation de l'iodure et il en est de même pour les dérivés monobromés saturés ou non que nous avons observés compte tenu de la très grande mobilité de l'atome de brome «allylique» qui est sensible à la quantité très faible d'eau que retient l'acétone simplement redistillée.

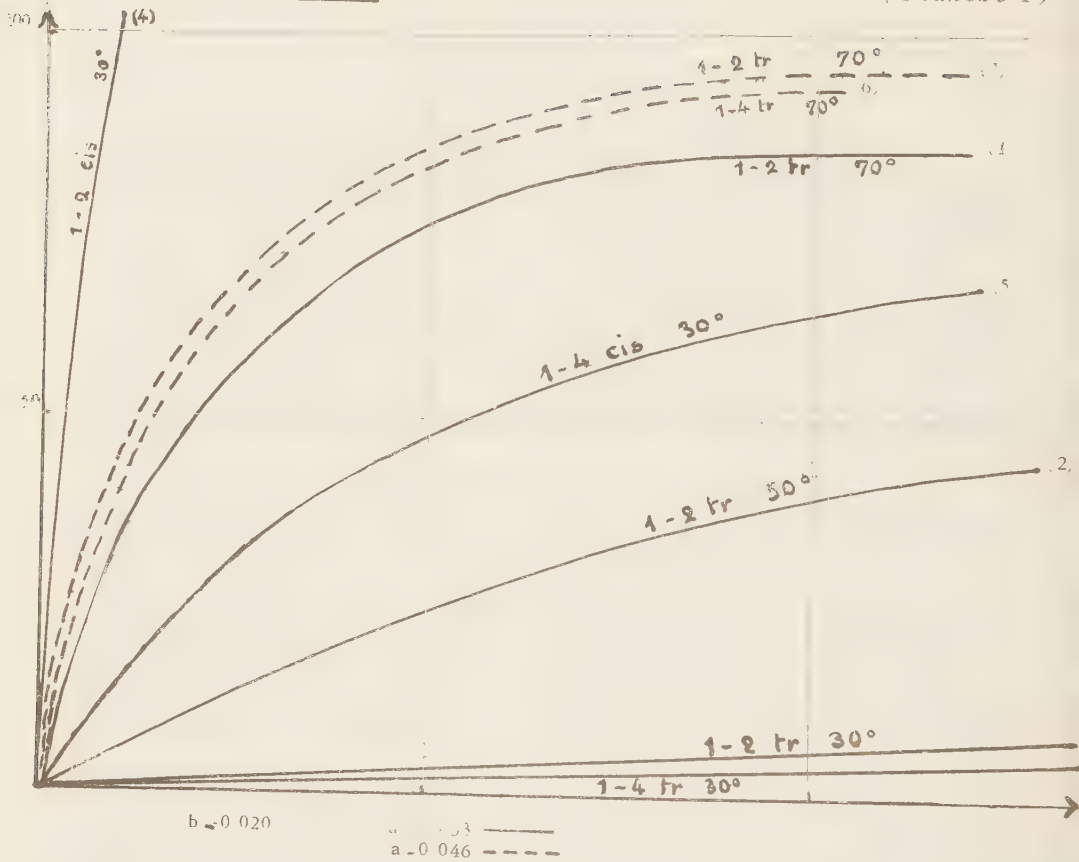
D'autre part pour les dibromocyclohexanes en 1-2 au contraire les quantités d'iodure consommé et d'iode apparu sont exactement les mêmes à un temps donné. Nous avons noté que le mécanisme proposé par GOERING suivant lequel les deux atomes de brome étaient minéralisés conjointement correspondait aux faits observés.

Les deux atomes contigus d'halogène des tribromo 1-2-3-cyclohexane F. 51 et 1-2-4 F. 36 et des tétrabromo 1-2-3-4 ou 1-2-4-5 cyclohexanes réagissent vraisemblablement suivant le même mécanisme.

Cependant la génération de produits comportant un atome de brome allylique «pseudo axial» lors du premier temps de la réaction complique l'étude si on n'opère pas en milieu strictement anhydre. Mais inversement la mesure de l'hydrolyse qui décèle les réactions secondaires devient une source supplémentaire de renseignements sur la structure; et les conclusions que nous pouvons en tirer quant aux tétrabromocyclohexanes sont en accord avec les travaux antérieurs de Monsieur le Professeur CORNUBERT.

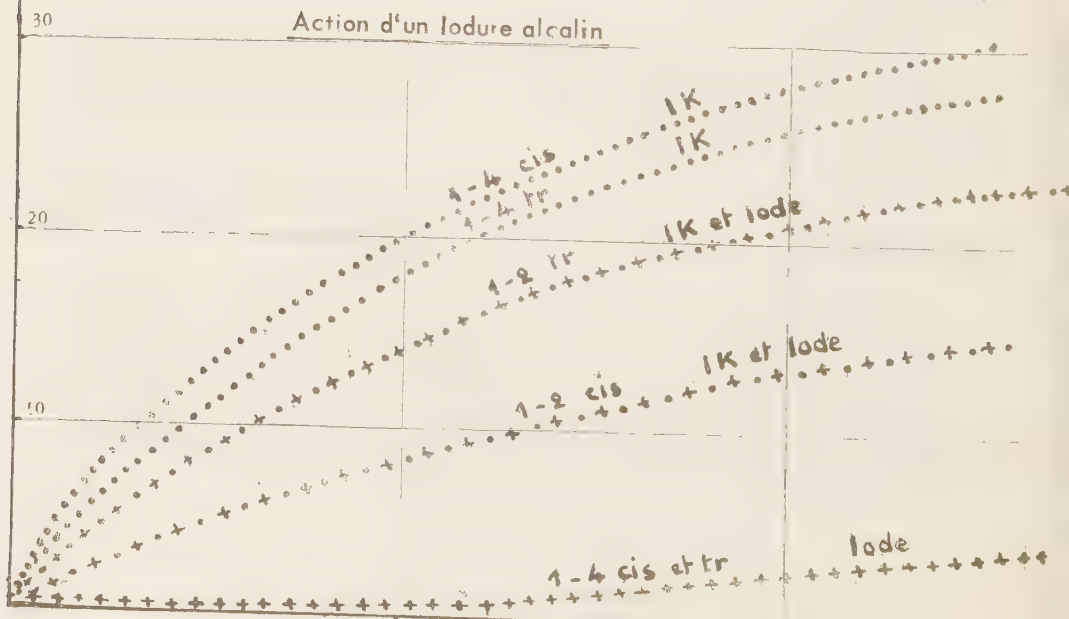
Action de la NaOH

(Planche 1)

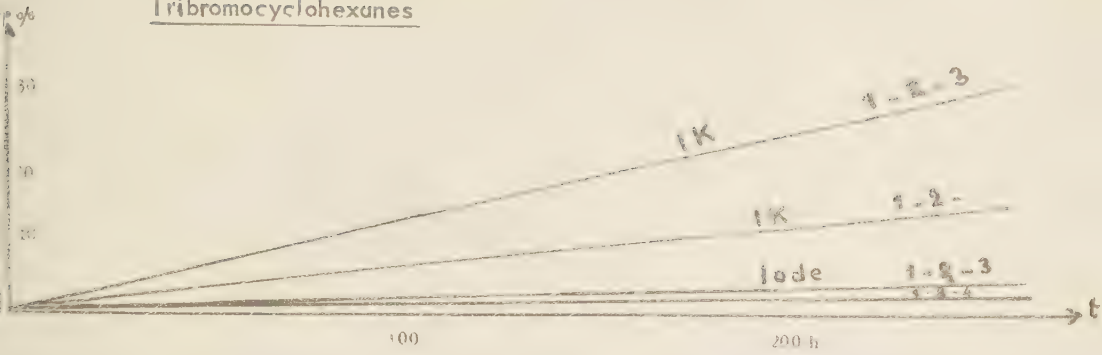
 10^{-3} mol/l

(Planche 2)

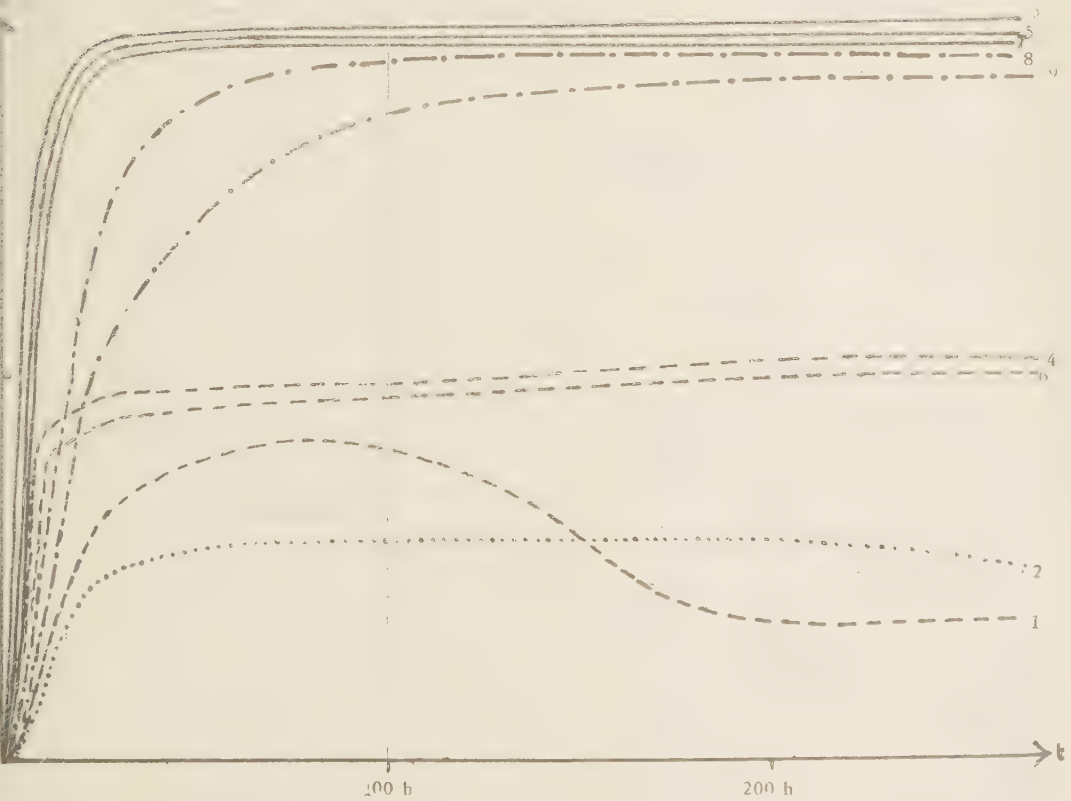
Action d'un Iodure alcalin



(Planche 3)

TribromocyclohexanesTétabromocyclohexanes

(Planche 4)



1-2-3-4 { F: 143 coube 1-2-3
 F: 92 " 4-5
 F: 153 " 6-7

1-2-4-5 { F: 190 " 8
 F: 230 " 9

 $a=0,063$ $a=0,036$ $a=0,126$

— — — — — acéone distillée

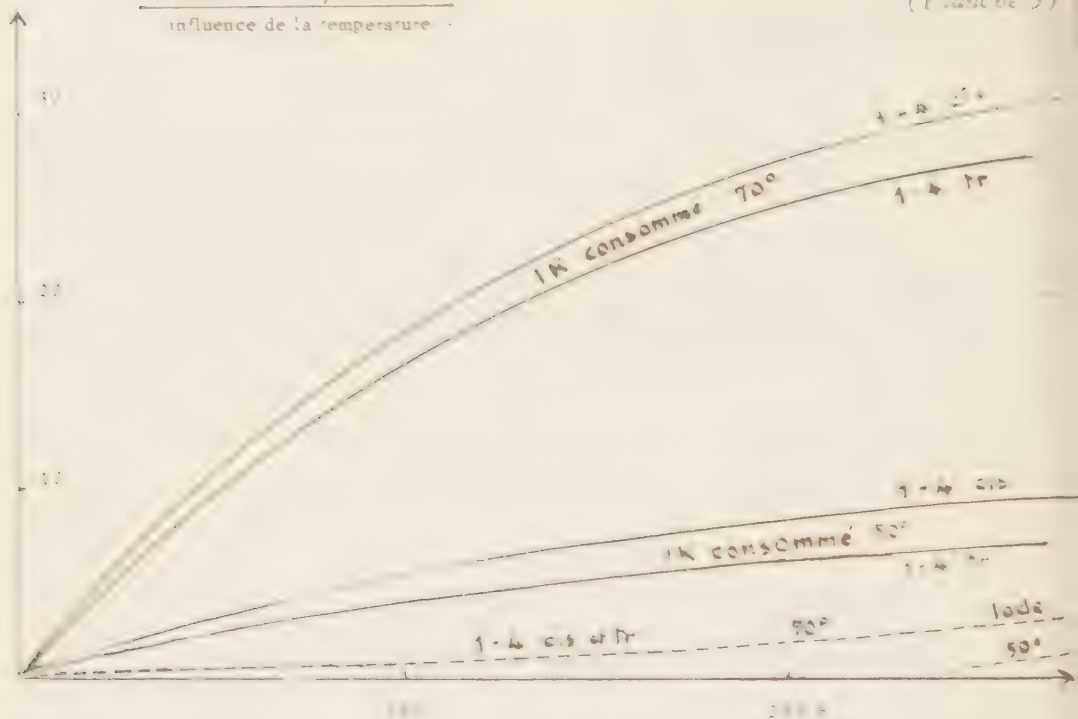
..... " sèche

————— " anhydre

Dibromo 1,4 cyclohexane

influence de la température

(Planche 5)



Action de IK sur Br₂ Δ:

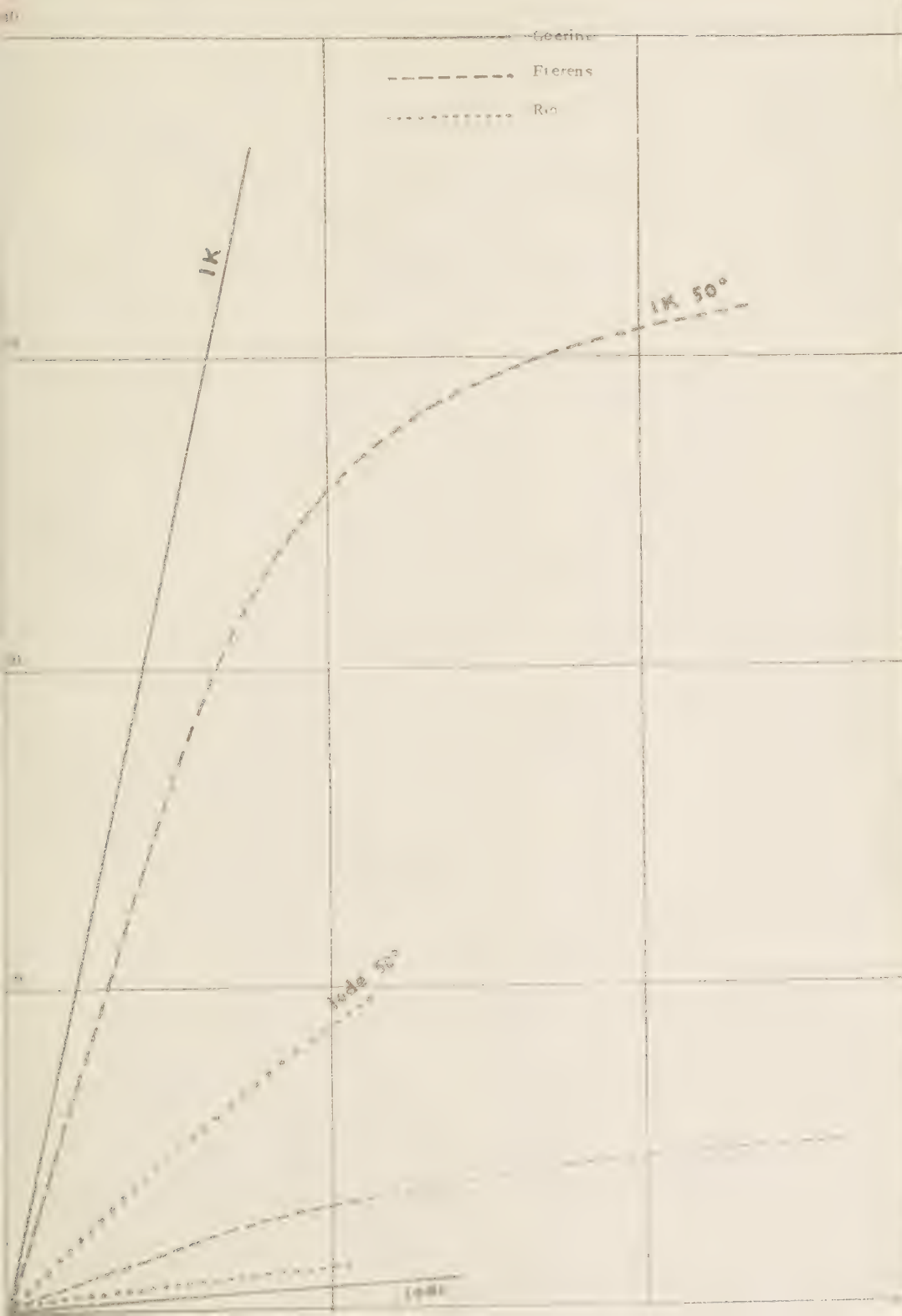
(Planche 6)



10⁻³ mol/l

(Planche 7)

Etude de C₆H₁₁Br



Deuxième thèse :

Propositions données par la Faculté :

Les phosphines méthylées

Vu, et Approuvé :

NANCY, le 26 juin 1959

Le DOYEN de la Faculté
des Sciences de NANCY,

E. URION

Vu et permis d'imprimer :

NANCY, le 29 juin 1959

Le RECTEUR de l'Académie de NANCY

Président du Conseil de l'Université,

G. MAYER

